N° d'ordre : 371

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A.O. 6628

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

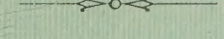
Jean-Claude LASSÈGUES

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

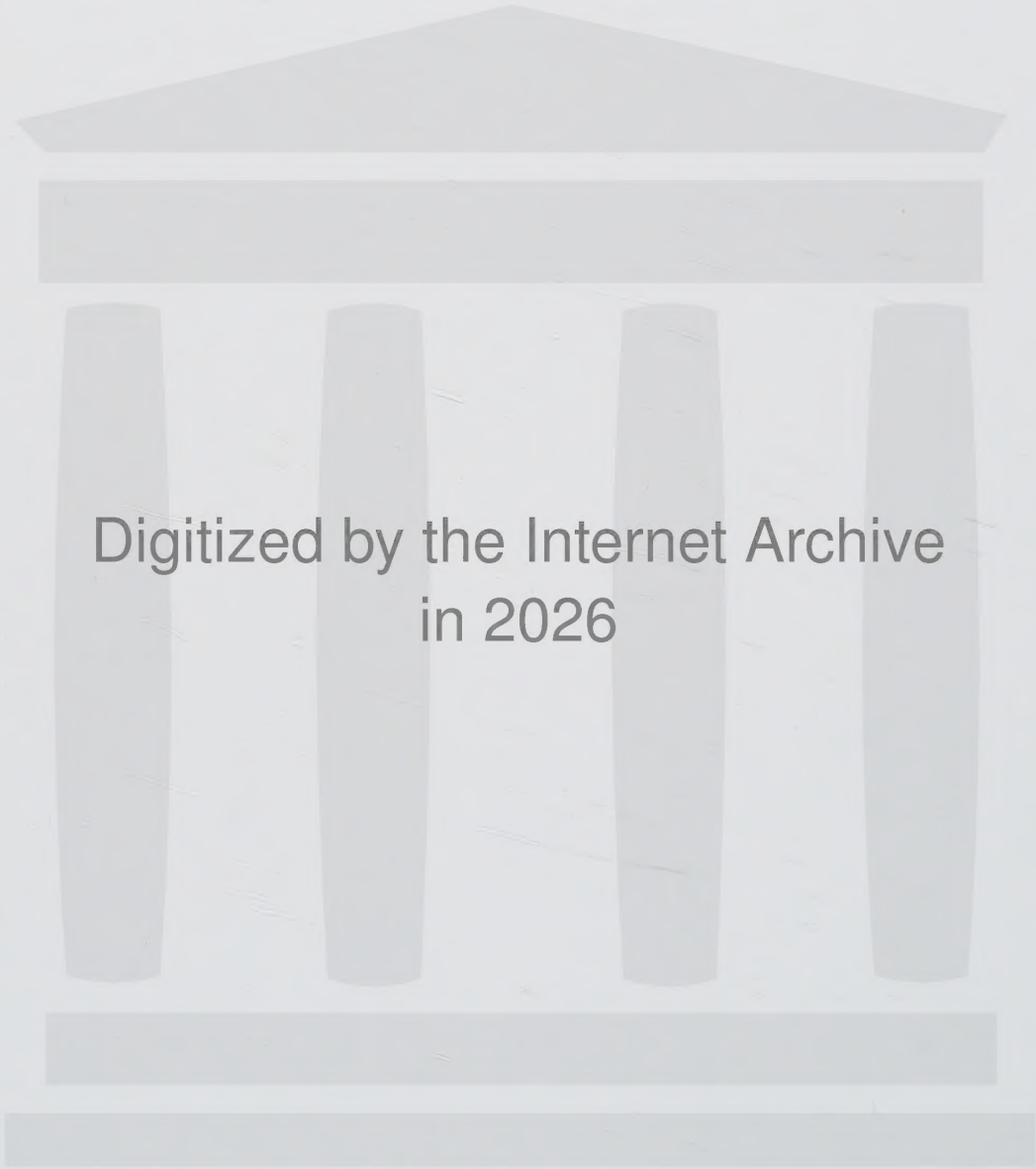
Étude par spectroscopie infrarouge et raman de la liaison hydrogène et de la protonation dans le système halogénure d'hydrogène-éther diméthylique.

Soutenue le 26 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut, Professeur	*Président*
Mlle M.-L. JOSIEN, Professeur à l'Université de PARIS VI	*Examinateurs*
M. S. BRATOS, Professeur à l'Université de PARIS VI	
M. J. LASCOMBE, Professeur à l'Université de BORDEAUX I	
M. PHAM VAN HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S.	



1972


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0016

N° d'ordre : 371

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A.O. 6628

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

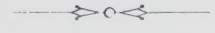
Jean-Claude LASSÈGUES

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. B.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Étude par spectroscopie infrarouge et raman de la liaison hydrogène et de la protonation dans le système halogénure d'hydrogène-éther diméthylique.

Soutenue le 26 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut, Professeur	*Président*
Mlle M.-L. JOSIEN, Professeur à l'Université de PARIS VI	*Examinateurs*
M. S. BRATOS, Professeur à l'Université de PARIS VI	
M. J. LASCOMBE, Professeur à l'Université de BORDEAUX I	
M. PHAM VAN HUONG, Maître de Recherche au C.N.R.S.	



1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ERRATUMS

p. 16 - 2e ligne : Sur la figure 4

p. 17 - Fig. 4 : Remplacer T par abs.

p. 21 - 18e ligne : lire : On peut écrire pour un système X-H. . . Y à l'équilibre.

p. 29 - Fig. 5 : Diagramme de niveaux d'énergie. $\nu_{(XH)} \sim 3600\ cm^{-1}$.

p. 39 - 24e ligne : $-\frac{70\ (1,9 \pm 0,4)}{T}$

25e ligne : $-\frac{70\ (1,85 \pm 0,2)}{T}$

p. 45 - 33e ligne : Remplacer non rigidité par structure

p. 47 - 11e ligne : $\left(\frac{\delta^2 V_T}{\delta R^2}\right)_{eq.} = \left(\frac{\delta^2 V_{L.S}}{\delta R^2}\right)_{eq.} + \ldots$

12e ligne : Remplacer conditions d'équilibre par équations

p. 49 - dernière " : $\exp \frac{-I\ (1 \pm \sqrt{1 + 4\alpha\Omega_p})^2}{8\alpha^2\ k\ T} \ldots$

p. 59 - 2e ligne : manifestent

p. 63 - 9e ligne : Remplacer thermiques par browniens

p. 73 - 21e ligne : correspondant

p. 76 et 77 : Remplacer 80°K par 200° K

p. 80 - 3e ligne : Remplacer serait par soit

p. 81 - 25e ligne : acétates

p. 84 - fig. 22 : Remplacer 80°K par 200°K

p. 85 - tableau : Sous Zerbi et Coll. remplacer 1441, 735, 1245 et 946(50 %)

p. par 1427, 724, 1270 et 592(62 %)

p. 86 - 5e ligne : Remplacer absorptions par bandes

p. 88 - 2e ligne : Remplacer) 2530 par à 2530

p. 95 - Fig. 26 C : $ClH - (CH_3)_2O$ - A

150 - 50 - 1000

p. 104 - 2e ligne : Remplacer tient par rend

p. 117 - réf. 93 : J. Chim. Phys.

Je me permets de dédier ce mémoire à Messieurs Y. GRENIE et J.C. CORNUT en reconnaissance de l'aide efficace et amicale dont ils m'ont fait bénéficier dans les réalisations expérimentales nécessaires à mon travail.

Monsieur LASCOMBE a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire de Spectroscopie Infrarouge à l'Université de Bordeaux I. Il a grandement contribué à l'avancement de mon travail par des discussions fréquentes et toujours extrêmement fructueuses. Je suis heureux d'avoir l'occasion ici, de lui exprimer mes plus vifs remerciements.

Je prie Monsieur le Professeur PACAULT, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, qui me fait l'honneur de présider mon jury de thèse et qui m'a permis d'effectuer des études expérimentales à la température de l'hélium liquide au Centre de Recherches Paul Pascal qu'il dirige, d'agréer l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur PHAM VAN HUONG, Maître de Recherches au CNRS, a dirigé ce travail. Je lui suis très reconnaissant de l'aide constante et du soutien amical qu'il m'a apportés en toutes circonstances.

Mademoiselle JOSIEN et Monsieur BRATOS, Professeurs à l'Université de PARIS VI, m'ont fait l'honneur de venir juger ma thèse. Je leur adresse mes très vifs remerciements et mes sentiments les plus respectueux.

Je ne saurais oublier tous les membre du laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et du groupe de Recherches de Mademoiselle GARRIGOU-LAGRANGE qui ont contribué à des titres divers à faciliter mon travail. Je remercie en particulier Madame CORNUT, Madame DOUGNAC et Mademoiselle REY pour leur dévouement dans la réalisation de ce mémoire, Monsieur MARAVAL pour sa compétence et son amabilité dans l'élaboration des calculs et Monsieur CAVAGNAT pour son aide amicale lors de

l'obtention des spectres Raman.

Enfin, ce travail ayant nécessité de nombreuses réalisations techniques soit au Centre de Recherches Paul Pascal, soit au laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, je tiens à souligner le plaisir que j'ai eu à les mener à bien avec Messieurs GRENIE et CORNUT, grâce au concours technique de Messieurs DALEAU, MARTIN, DOUX, DUFFOUR, JOYEUX, LOUBERE et VERGEZ.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - CARACTERISTIQUES SPECTRALES D'UN COMPLEXE PAR LIAISON HYDROGENE X-H...Y EN PHASE GAZEUSE, EN SOLUTION ET EN MATRICE DE GAZ INERTE 5

Introduction 7

Chapitre 1 - Vibrations inter et intramoléculaires des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $FH...NCCH_3$ 9

I. 1. 1 - Complexe $ClH...O(CH_3)_2$ 11

I. 1. 2 - Complexe $FH...NCCH_3$ 16

Chapitre 2 - Paramètres géométriques des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $FH...NCCH_3$. Evaluation des distances R(X-Y) et r(X-H) 19

Chapitre 3 - Origine des bandes qui composent le massif d'absorption ν^c(XH) des complexes halogénure d'hydrogène-éther à l'état gazeux 27

I. 3. 1 - Interprétations antérieures 27

I. 3. 2 - Méthodes d'analyse 30

I. 3. 3 - Application à l'étude du massif ν^c(ClH) du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ gazeux 31

Chapitre 4 - Largeur du massif d'absorption ν^c(XH) des complexes par liaison hydrogène : halogénure d'hydrogène - base organique à l'état gazeux 43

I. 4. 1 - Interprétations antérieures 43

I.4.2 - Elaboration d'un modèle de fonction potentiel pour le système X-Y...Y gazeux 46

I.4.3 - Application au complexe F-H...$NCCH_3$ 48

Chapitre 5 - Caractéristiques spectrales d'un complexe par liaison hydrogène X-H...Y à l'état condensé..... 55

I.5.1 - Influence de la nature de l'environnement et de la température sur la fréquence ν^c(XH) 56

I.5.2 - Modifications du profil du massif d'absorption ν^c(CIH) lors du passage à l'état condensé 63

DEUXIEME PARTIE - COMPLEXES MULTIMOLECULAIRES ET PROTONATION DANS LES MELANGES LIQUIDES ET SOLIDES D'HALOGENURE D'HYDROGENE ET D'ETHER DIMETHYLIQUE.... 67

Introduction 69

Chapitre 1 - Interactions des halogénures d'hydrogène avec l'éther diméthylique en phase liquide et solide... 73

II.1.1 - Mélanges riches en éther 79

II.1.2 - Mélanges riches en acide 83

Chapitre 2 - Application de la technique des matrices de gaz inerte à l'étude des interactions entre le chlorure d'hydrogène et l'éther diméthylique 91

II.2.1 - Technique expérimentale 91

II.2.2 - Application à l'étude des interactions de CIH avec $O(CH_3)_2$ 92

Chapitre 3 - Analyse des effets de l'environnement sur la nature des interactions d'un acide XH et d'une base Y 99

II.3.1 - Résultats expérimentaux 99

II.3.2 - Discussion 100

CONCLUSION 103

PARTIE EXPERIMENTALE 107

BIBLIOGRAPHIE 113

INTRODUCTION

La liaison hydrogène est l'une des formes d'interaction moléculaire les plus importantes par le rôle qu'elle joue dans la structure et les propriétés de la matière. Elle intervient en particulier dans les mécanismes de nombreuses réactions chimiques et dans l'activité biologique des protéines et des acides aminés.

La spectroscopie de vibration compte parmi les techniques physicochimiques les mieux adaptées à l'étude de ce type d'interaction. Sa durée d'observation est en effet inférieure au temps de vie des complexes et les manifestations spectrales des vibrateurs engagés dans une liaison hydrogène sont en général intenses et bien distinctes de celles des vibrateurs "libres".

Cependant, plusieurs des caractéristiques spectrales des systèmes acide-base XH-Y, contenant des liaisons hydrogène, restent encore assez mal connues, malgré le nombre considérable de travaux effectués dans ce domaine depuis une cinquantaine d'années (53, 94, 102, 125). En particulier, la vibration de valence de l'acide XH associé à la base Y est caractérisée par un profil d'absorption large et comportant souvent des sous-maximums.

Bien que plusieurs hypothèses aient été avancées, il n'existe aucune explication définitive de ce phénomène, même dans le cas simple où le complexe XH...Y gazeux peut être considéré comme "isolé".

De plus, lorsque l'acide et la base sont environnés de molécules de nature diverse, ou soumis à des variations de température, les caractéristiques spectrales du mélange subissent souvent des modifications très importantes. Faut-il relier ces modifications à des perturbations des propriétés intrinsèques du complexe XH... Y, à l'apparition de complexes multimoléculaires assemblés par liaison hydrogène ou même à la protonation de la base Y qui se traduirait par la formation d'une nouvelle entité H^+-Y, liée par liaison hydrogène à l'ion conjugué X^- ?

On peut espérer obtenir des données plus précises sur ces phénomènes grâce aux développements récents des techniques expérimentales et c'est dans ce but que nous avons entrepris un travail par spectroscopie infrarouge et Raman des mélanges XH, Y en phases gazeuse, liquide, solide ou inclus dans des matrices de gaz inerte solidifié à très basse température.

Pour réaliser ce travail, nous avons choisi principalement le système halogénure d'hydrogène-éther diméthylique. En effet, ce système,qui est gazeux sous de faibles pressions, peut être assez facilement étudié en phases liquide sous pression et solide ainsi que dans des matrices grâce aux cuves spéciales mises au point au laboratoire. D'autre part, l'acide et la base sont dans ce cas des molécules très simples, comportant un nombre relativement faible de vibrations, ce qui devrait faciliter l'interprétation des spectres.

Enfin, étant donné l'acidité relativement grande des halogénures d'hydrogène et leur caractère amphotère ainsi que la basicité des éthers, on peut espérer la formation d'un grand nombre de formes d'interaction depuis le complexe par liaison hydrogène XH... Y jusqu'à la protonation.

Pour compléter et faciliter notre analyse de la complexation en phase gazeuse, nous avons également étudié des mélanges de fluorure d'hydrogène et d'acétonitrile.

Dans une première partie, nous nous attacherons à étudier les propriétés intrinsèques des complexes par liaison hydrogène XH... Y.

Nous analyserons en particulier leurs vibrations caractéristiques à l'état gazeux et en matrice d'argon, puis le profil et la largeur de la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence de l'acide XH.
A cette occasion, nous présenterons un modèle de fonction potentiel pour le système XH...Y, susceptible de rendre compte des caractéristiques spectrales observées d'une part en phase gazeuse et d'autre part en phase condensée.

Dans la deuxième partie, connaissant le spectre du complexe 1:1, XH...Y, nous essayerons de relier l'apparition des absorptions nouvelles dans les mélanges binaires liquides ou solides à diverses températures, à la formation de complexes multimoléculaires ou éventuellement à la protonation de l'éther.

Nous présenterons aussi une technique nouvelle pour étudier l'évolution des interactions entre l'acide et la base, qui consiste à piéger XH et Y dans une matrice de gaz inerte solidifié à très basse température. Nous verrons qu'en faisant varier la dilution et en opérant des recuits de l'échantillon, on peut provoquer et bloquer successivement les diverses étapes de complexation.

PREMIERE PARTIE

CARACTERISTIQUES SPECTRALES D'UN COMPLEXE PAR LIAISON HYDROGENE XH...Y EN PHASE GAZEUSE, EN SOLUTION ET EN MATRICE DE GAZ INERTE

INTRODUCTION

En raison de la complexité des interactions qui peuvent avoir lieu dans un mélange composé d'un acide XH et d'une base Y, la démarche la plus logique consiste à étudier tout d'abord le système le plus simple et le mieux défini possible.

C'est pourquoi, dans cette première partie, nous nous placerons dans des conditions telles qu'il n'existe que le complexe XH...Y de stœchiométrie 1:1. En particulier, nous étudierons les mélanges d'halogénure d'hydrogène et de base organique soit à l'état gazeux sous de faibles pressions, soit à l'état condensé dans un fort excès de solvant non ou peu polaire.

Nous commencerons par analyser de façon approfondie les vibrations caractéristiques des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $FH...NCCH_3$.

A partir de ces données spectroscopiques, nous essaierons d'évaluer les distances $R_{(X-Y)}$ et $r_{(X-H)}$ en utilisant un modèle de fonction potentiel où le complexe X-H...Y est supposé triatomique, linéaire, rigide et isolé.

Nous aborderons ensuite le problème du profil et de la largeur du massif d'absorption correspondant à la vibration de valence de l'acide XH associé. Pour déterminer l'origine des sous-bandes qui composent ce massif à l'état gazeux, nous étudierons leur évolution en fonction de la température ou lors de la substitution isotopique. Pour expliquer la largeur anormale de ces sous-bandes, nous proposerons un modèle de fonction potentiel tenant compte de la non rigidité du système XH...Y à l'état gazeux.

Enfin, à partir des modifications spectrales importantes observées lors de la solvatation du complexe XH...Y par des molécules non ou peu polaires, en phase liquide ou solide, nous analyserons les principales caractéristiques du potentiel d'interaction complexe-environnement.

CHAPITRE 1

VIBRATIONS INTER- ET INTRAMOLECULAIRES DES COMPLEXES $ClH...O(CH_3)_2$ ET $FH...NCCH_3$

Nous avons représenté sur la figure 1 toutes les vibrations intermoléculaires et les vibrations intramoléculaires les plus caractéristiques des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $FH...NCCH_3$.

Compte tenu des nombreux travaux déjà effectués en spectroscopie infrarouge sur ces systèmes (5, 17, 18, 33, 76, 105, 108, 121), nous n'étudierons dans ce chapitre que les vibrations qui n'ont jamais été mises en évidence ou qui font l'objet de désaccords dans les résultats antérieurs.

Ainsi, dans le cas du complexe $ClH...O(CH_3)_2$, les vibrations $\delta^c(ClH)$ et $\delta(H...O)$ ne sont pas connues et l'attribution de la vibration $\nu(H...O)$ reste incertaine (17, 28). D'autre part, les perturbations subies par les vibrations intramoléculaires de l'éther sont relativement difficiles à analyser en phase gazeuse (76, 108).

Pour obtenir des renseignements nouveaux sur ces vibrations, nous avons enregistré les spectres infrarouges des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $ClD...O(CH_3)_2$ en phase gazeuse à diverses températures entre 4000 et 40 cm^{-1} et en matrice de gaz inerte à 20° K entre 4000 et 200 cm^{-1}.

Dans le cas du complexe $FH...NCCH_3$, nous avons été amenés à reprendre une étude précise du profil de la bande d'absorption $\nu^c(FH)$ car les résultats antérieurs ne concordent pas et font l'objet d'interprétations différentes (32, 33, 121).

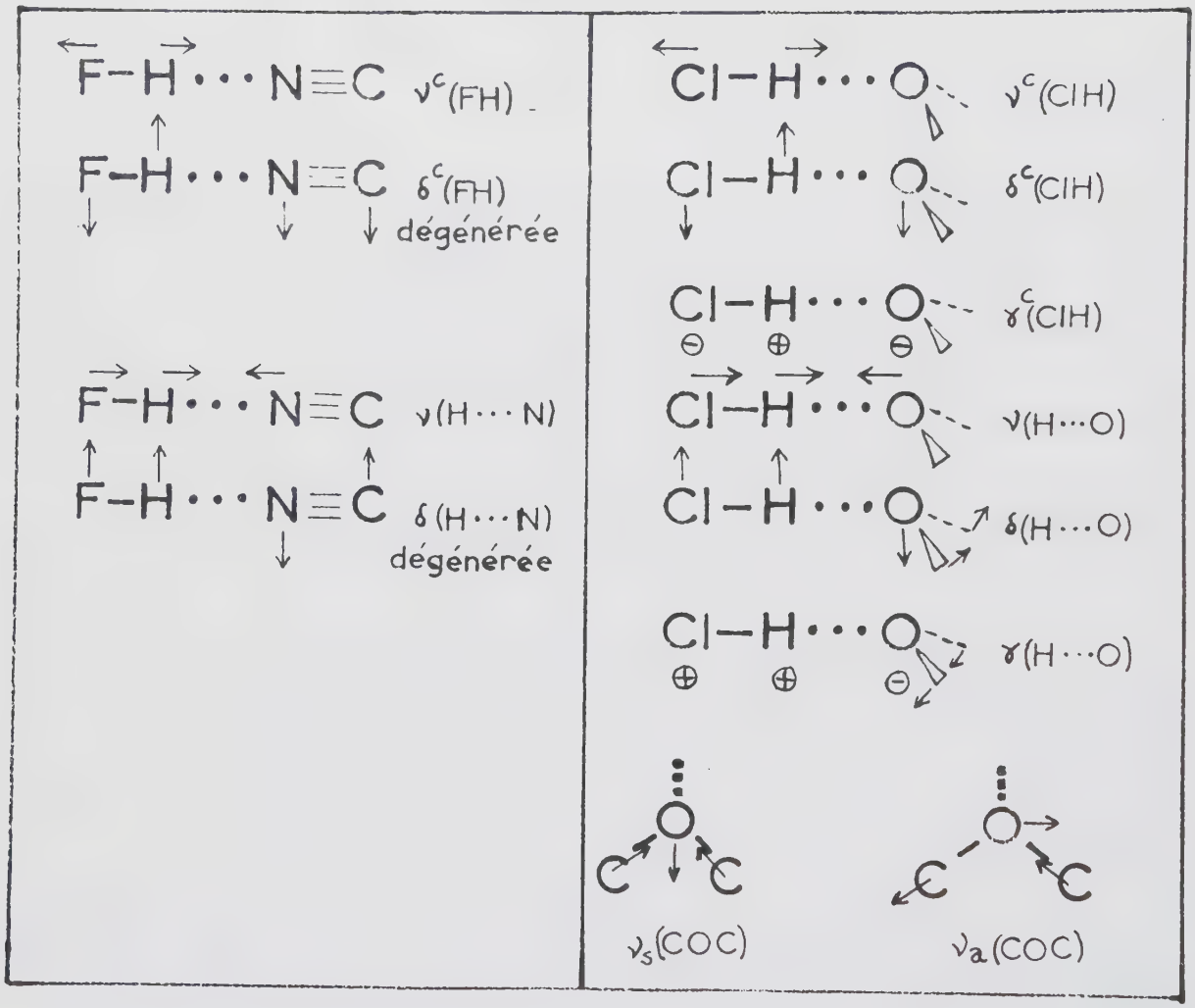


Fig. 1 : Quelques vibrations caractéristiques des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $FH...NCCH_3$.

RESULTATS ET DISCUSSION

I.1.1 - COMPLEXE ClH...$O(CH_3)_2$

Sur la figure 2 sont comparés les spectres infrarouges de l'éther diméthylique en phase gazeuse à 298° K et en matrice d'argon à 20° K. On peut constater que la technique des matrices permet une analyse vibrationnelle beaucoup plus détaillée. Dans un travail annexe, nous avons également étudié les dérivés isotopiques CH_3OCD_3 et $(CD_3)_2O$ par cette technique et nous avons pu ainsi proposer une attribution plus complète de ces molécules (73) (tableau I).

Signalons par ailleurs que l'analyse comparée des spectres infrarouges de ClH en phase gazeuse et en matrice d'argon a fait l'objet de nombreux travaux (9, 37, 68).

Sur la figure 2 , nous avons représenté les spectres infrarouges des mélanges ClH, $O(CH_3)_2$ et ClD, $O(CH_3)_2$ gazeux et ceux des mêmes mélanges très dilués dans une matrice d'argon solidifiée à 20° K.

1- Vibrations intramoléculaires

En phase gazeuse, nous avons pu confirmer les résultats obtenus précédemment sur les perturbations des vibrations de squelette COC de l'éther associé (76) et sur les caractéristiques spectrales des massifs d'absorption ν^C(ClH) et ν^C(ClD) (18).

Cependant, la technique des matrices nous a permis de différencier avec beaucoup plus de précision les vibrations de l'éther associé, bien que les perturbations subies par ces vibrations soient du même ordre de grandeur qu'en phase gazeuse (tableau I).

En ce qui concerne les vibrations ν^C(ClH) et ν^C(ClD), on constate que la fréquence et le profil des absorptions correspondantes en matrice sont très différents de ceux observés à l'état gazeux, ce qui laisse déjà présager une grande sensibilité de ces vibrations aux effets de l'environnement.

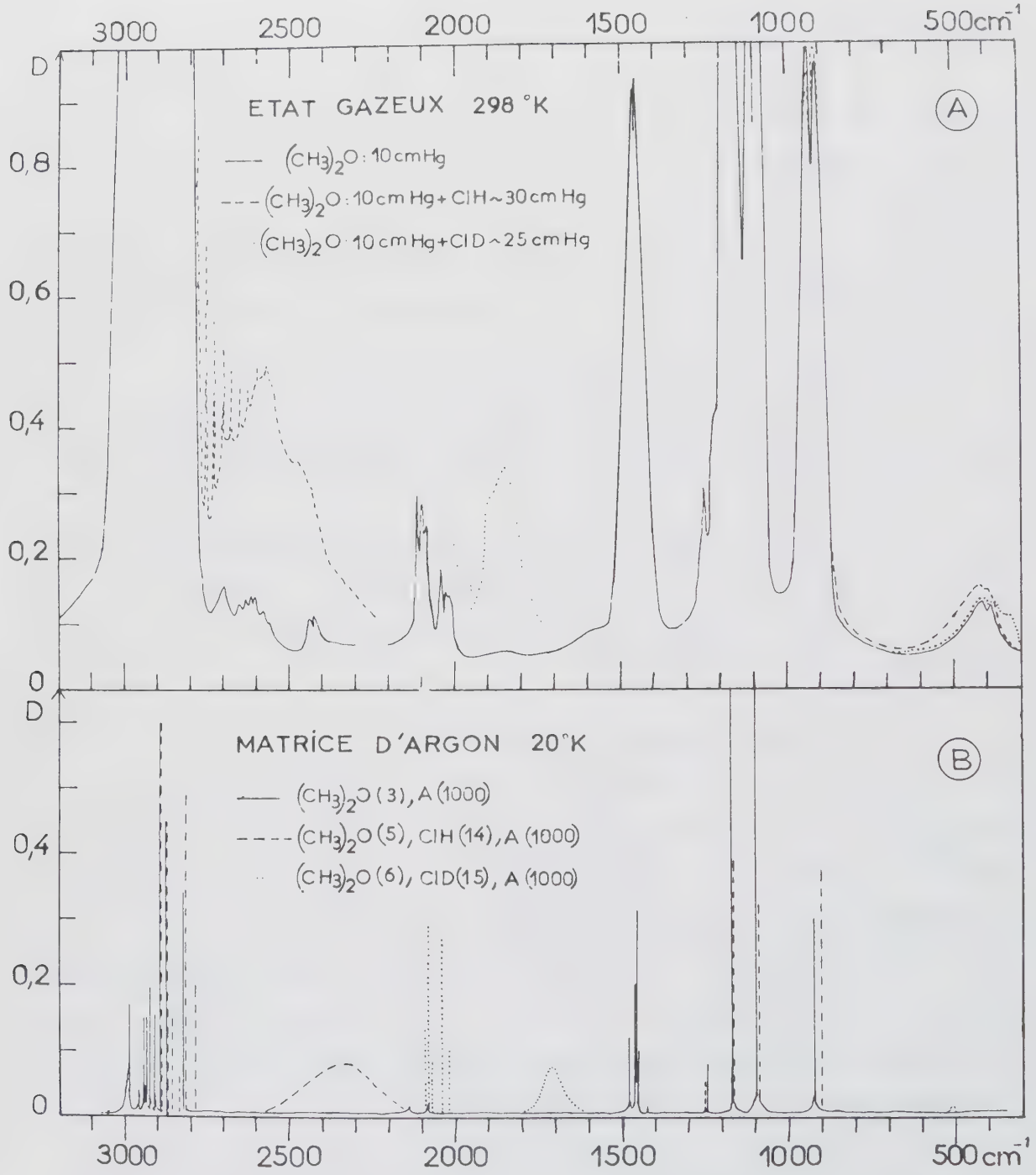


Fig. 2 : Spectres infrarouges de l'éther libre et des complexes $ClH\ldots O(CH_3)_2$ et $ClD\ldots O(CH_3)_2$ à l'état gazeux et en matrice d'argon.

2 - Vibrations intermoléculaires

Nous avons pu mettre en évidence pour la première fois une absorption située à 450 cm^{-1} dans les mélanges gazeux ClH, $O(CH_3)_2$. Elle disparaît avec ClD mais on observe alors une nouvelle absorption à 325 cm^{-1}. Ce déplacement dans un rapport de 1,38, voisin du rapport isotopique, suggère que ces deux absorptions correspondent respectivement aux vibrations de déformation de ClH et ClD associés à l'éther: δ^c(ClH) et δ^c(ClD). Notons cependant que leur faible intensité ne nous permet pas de savoir si elles comportent deux bandes distinctes attribuables aux mouvements dans le plan et hors du plan comme pour les complexes FH...$O(CH_3)_2$ et FD...$O(CH_3)_2$ (32, 33).

En matrice de gaz inerte à 20° K les bandes sont en général plus fines et mieux définies, mais il est difficile d'obtenir des bandes intenses pour le complexe et nous n'avons observé qu'une très faible absorption à 510 cm^{-1} pour ClH...$O(CH_3)_2$, qui pourrait être attribuée à δ^c(ClH) : l'élévation de cette fréquence lorsqu'on passe du mélange gazeux à la matrice semble en effet cohérente avec l'abaissement correspondant de la vibration de valence ν^c(ClH) (fig. 3) (92).

Dans le lointain infrarouge, le mélange gazeux ClH, $O(CH_3)_2$ a fait l'objet de deux études : Carlson, Witkowski et Fateley (28) ne signalent aucune absorption dans cette région alors que Belozerskaya et Shchepkin (17) indiquent la présence d'une bande centrée à 117 cm^{-1} qu'ils attribuent à ν(H...O).

Nous avons repris cette étude en utilisant des pressions de ClH et de $O(CH_3)_2$ de l'ordre de 30 cm Hg sous une longueur de cuve de 10 cm et en faisant varier la température de 25 à -30° C. Cette manipulation nous a permis de déplacer l'équilibre de complexation et de différencier dans le spectre de rotation pure de ClH libre une absorption attribuable à ν(H...O), centrée à 117 cm^{-1}, confirmant ainsi le travail de Belozerskaya et Shchepkin. Par contre, dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, il n'apparaît vers les basses fréquences aucune absorption attribuable aux vibrations de déformation δ(H...O) de la liaison hydrogène.

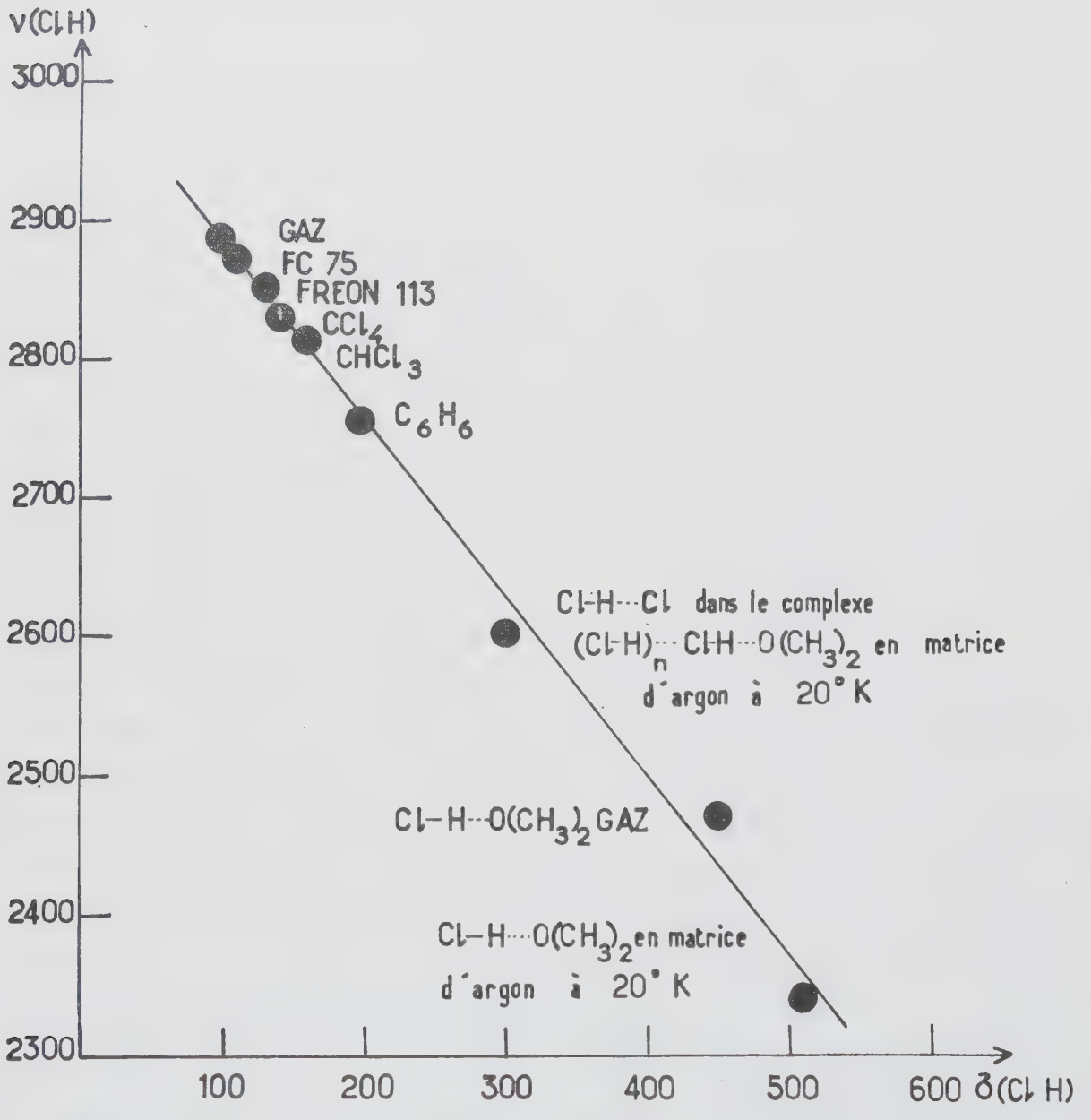


Fig. 3 : Corrélation entre les fréquences des vibrations de valence ν(ClH) et de libration ou de déformation δ (ClH) pour ClH monomère (92), autoassocié ou lié à l'éther dans un complexe bimoléculaire.

TABLEAU I - Fréquences des vibrations caractéristiques des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $ClD...O(CH_3)_2$ à l'état gazeux à 298 °K et en matrice d'argon à 20 °K et des complexes $FH...NCCH_3$ et $FD...NCCH_3$ à l'état gazeux à 298 °K.

VIBRATIONS	ETAT GAZEUX 298 °K		MATRICE D'ARGON 20 °K
ν(ClH) libre	2885,7	(68)†	2870,8 (68) †
ν^c(ClH)	2660. 2570. 2470. 2360	(18, 105, ✳)	2340 ± 10 (✳)
ν(ClD) libre	2091,2	(68)†	2080 (68) †
ν^c(ClD)	1900. 1840. 1785	(18, ✳)	1710 ± 10 (✳)
δ^c(ClH)	450 ± 20	(✳)	510 (?) (✳)
δ^c(ClD)	325 ± 20	(✳)	
ν(H...O)	117 ± 5	(17, ✳)	
ν(D...O)	115	(17)	
$r(CH_3)(a_1)$ libre	1245	(93)	1244,2 ± 1 (73)
$r(CH_3)(a_1)$ associé			1250 ± 1 (✳)
$\nu_a(COC)+r_{(CH_3)}(b_1)$ libre	1178	(93)	1172,5 ± 1 (73)
$\nu_a(COC)+r_{(CH_3)}(b_1)$ associé	~ 1168	(76)	1165 ± 1 (✳)
$\nu_a(COC)+r_{(CH_3)}(b_1)$ libre	1104	(93)	1098,3 ± 1 (73)
$\nu_a(COC)+r_{(CH_3)}(b_1)$ associé	~ 1094	(76)	1089 ± 1 (✳)
ν_s(COC) libre	931	(93)	926,0 ± 1 (73)
ν_s(COC) associé	~ 911	(76)	902 ± 1 (✳)
ν(FH) libre	3691	(57)	
ν^c(FH)	3660	(5)	
ν^c(FH)	3700. 3657. 3510	(33)	
ν^c(FH)	3715. 3652,5 . 3495	(✳)	
δ^c(FH)	587	(33, 121)	
ν(FD) libre	2907	(57)	
ν^c(FD)	2685	(33, ✳)	
δ^c(FD)	445	(33)	

✳ ce travail ; † : fréquences calculées à partir de la demi-somme des fréquences des raies R(0) et P(1).

I.1.2 - COMPLEXE FH...$NCCH_3$

Sur la figure 3, nous avons comparé les résultats que nous avons obtenus pour le complexe FH...$NCCH_3$ gazeux dans la région de la vibration ν^c(FH), à ceux publiés récemment par Thomas (121).

Cet auteur signale en effet, de part et d'autre de la bande centrale à 3652 cm^{-1}, deux absorptions situées vers 3500 et 3850 cm^{-1} (fig. 4A) alors que notre spectre (fig. 4B) ne présente qu'une faible absorption à 3500 cm^{-1} et pas de bande à 3850 cm^{-1}. Les absorptions supplémentaires observées par Thomas (hachurées sur la figure 4A) ne sont donc pas dues au complexe 1:1 entre FH et l'acétonitrile ; la comparaison avec le spectre de FH autoassocié (fig. 4C) suggère plutôt qu'elles proviennent de la présence de chaînes $(FH)_n$ fixées sur l'azote. Notre spectre (fig. 4B) semble cependant indiquer, qu'après élimination de ces chaînes, il reste une absorption très faible à 3500 cm^{-1} qui est due au complexe 1:1.

D'autre part, Thomas signale la présence d'une structure fine entre 3620 et 3640 cm^{-1} (fig. 4D). Nous n'avons observé qu'une faible épaule dans cette région (fig. 4E) et il faut signaler que lorsque FH n'est pas absolument anhydre son association avec l'eau se manifeste par une absorption située précisément dans cette région spectrale (fig. 4F).

Nous avons également repris l'analyse de la bande ν^c(FD) du complexe FD...$NCCH_3$ et nous avons constaté que son profil est tout à fait semblable à celui observé pour ν^c(FH) (cf. chapitre 4).

Signalons que la faible volatilité des complexes FH...$NCCH_3$ et FD...$NCCH_3$ rend très difficile une étude dans le lointain infrarouge. Nous n'avons pu détecter aucune absorption attribuable à ν(H...N) ou ν(D...N).

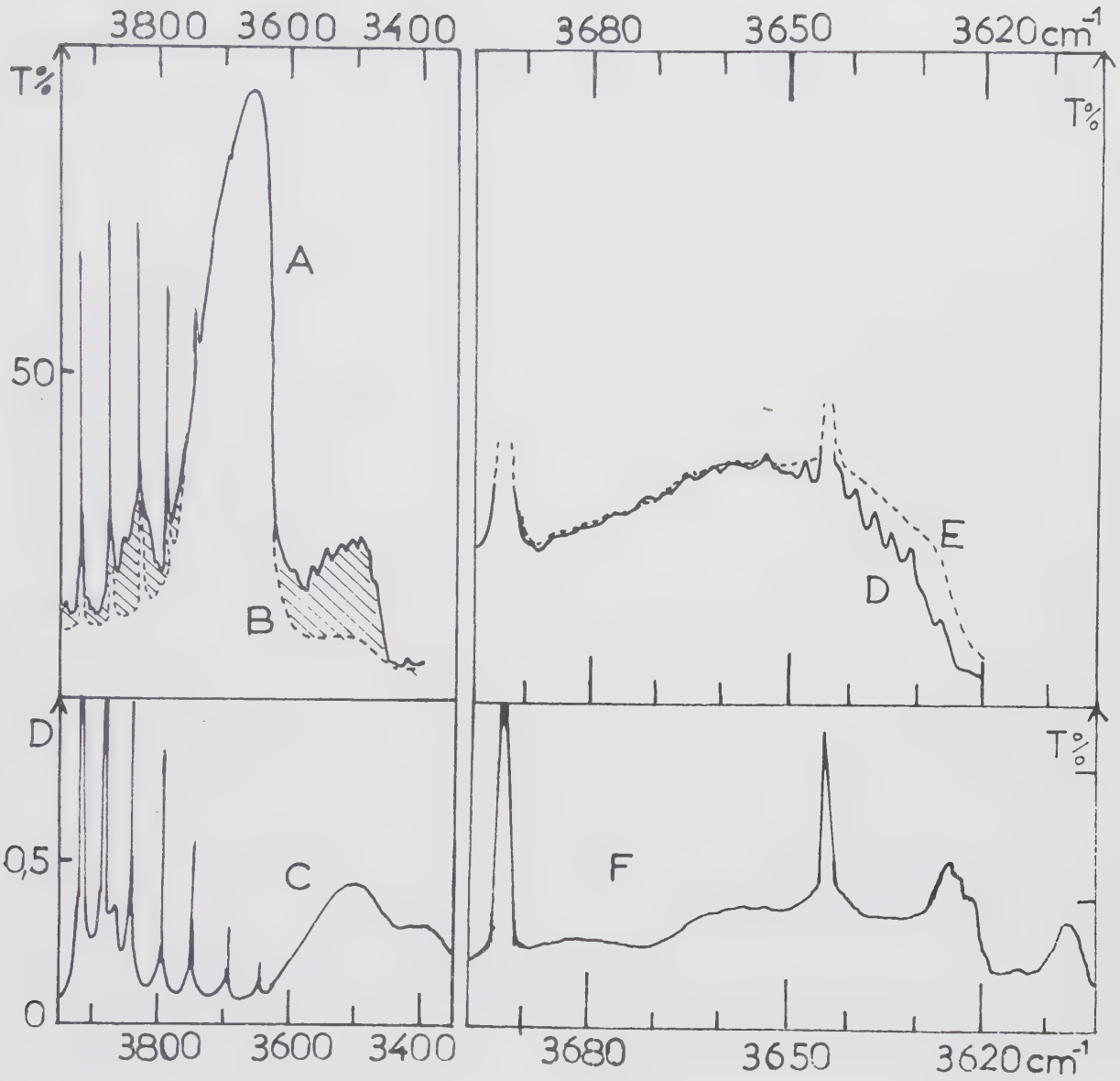


Fig. 4 : Spectres infrarouges à température ambiante :
A et D : du mélange gazeux FH, acétonitrile d'après Thomas (121)
B et E : du même mélange, nos résultats (FH ∽3 cm Hg, CH_3CN∽6, 5 cm Hg, cuve : 40 cm)
C : de FH gazeux sous 20 cm Hg, cuve : 50 cm (32)
F : du mélange FH (∽ 10 cm Hg), H_2O (∽1 cm Hg), cuve 20 cm

RESUME

L'utilisation de la substitution isotopique et de la technique des matrices nous a permis d'effectuer une analyse vibrationnelle plus détaillée des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $ClD...O(CH_3)_2$. En particulier, les vibrations de déformation $\delta^c(ClH)$ et $\delta^c(ClD)$ ont été mises en évidence. D'autre part, l'affinement des bandes de l'éther complexé dans une matrice d'argon à très basse température a permis de les situer avec une meilleure précision que dans les travaux antérieurs.

Nous avons aussi repris les spectres des vibrations $\nu^c(FH)$ et $\nu^c(FD)$ des complexes gazeux $FH...NCCH_3$ et $FD...NCCH_3$ de stœchiométrie 1:1. Nous avons montré à cette occasion que certaines absorptions signalées dans un travail récent ne sont pas dues au complexe $FH...NCCH_3$ mais proviennent de l'existence de chaînes de FH.

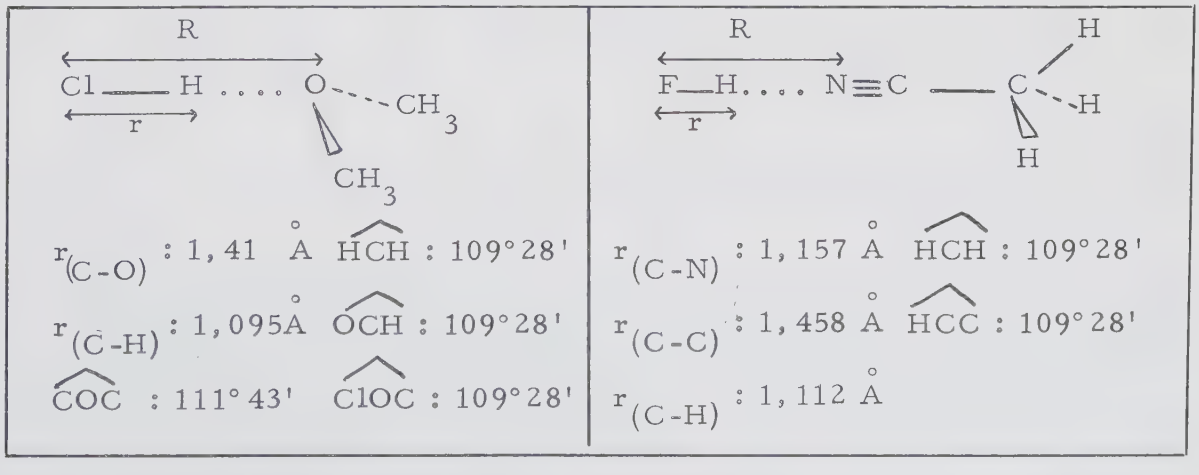
CHAPITRE 2

PARAMETRES GEOMETRIQUES DES COMPLEXES $ClH...O(CH_3)_2$ ET $FH...NCCH_3$. EVALUATION DES DISTANCES $R_{(X-Y)}$ ET $r_{(X-H)}$

Lorsque la liaison hydrogène s'établit entre des molécules relativement petites, telles que les halogénures d'hydrogène XH d'une part, l'éther diméthylique $O(CH_3)_2$ ou l'acétonitrile $NCCH_3$ d'autre part, il est parfois possible de relier la structure des bandes de vibration-rotation observées à l'état gazeux, à la symétrie du complexe. C'est ainsi que l'on a déduit respectivement les symétries C_s et C_{3v} pour les complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $ClH...NCCH_3$ (108).

Des mesures de diffraction électronique effectuées sur d'autres types de complexes tels que $(CH_3)_2O\text{-}BF_3$ (13), ont montré d'autre part que les paramètres géométriques de la base n'étaient que très peu modifiés par la complexation.

En l'absence de mesures directes sur les complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $FH...NCCH_3$, les résultats précédents nous permettent d'envisager les structures suivantes :



$r_{(C-O)}$: 1,41 Å $\widehat{HCH}$: 109°28'	$r_{(C-N)}$: 1,157 Å $\widehat{HCH}$: 109°28'
$r_{(C-H)}$: 1,095Å $\widehat{OCH}$: 109°28'	$r_{(C-C)}$: 1,458 Å $\widehat{HCC}$: 109°28'
$\widehat{COC}$: 111°43' $\widehat{ClOC}$: 109°28'	$r_{(C-H)}$: 1,112 Å

Les paramètres géométriques de l'éther et de l'acétonitrile complexés ont été pris identiques à ceux des mêmes molécules libres à l'état gazeux, déterminés respectivement par microondes (67) ou par spectroscopie infrarouge (88).

Deux distances très importantes de ces liaisons hydrogène, R et r, restent cependant inconnues. Nous nous proposons dans ce chapitre de les évaluer à partir des fréquences de vibration.

On sait en effet (80, 89, 101) que pour un complexe par liaison hydrogène X-H...Y donné, il existe des corrélations entre les fréquences $\nu^{c}(XH)$ et $\nu(H...Y)$ mesurées par spectroscopie de vibration et les distances R et r déterminées le plus souvent à l'état solide par diffraction des rayons X ou des neutrons (53).

I.2.1 - MODELE DE FONCTION POTENTIEL DE LIPPINCOTT-SCHROEDER

Lippincott et Schroeder (79, 110) ont proposé un modèle semi-empirique de fonction potentiel applicable aux systèmes triatomiques, linéaires et rigides X-H...Y, qui rend compte de façon satisfaisante de ces corrélations.

Nous pouvons donc espérer, en assimilant les complexes gazeux $ClH...O(CH_3)_2$ et $FH...NCCH_3$ à des systèmes rigides du type Cl-H...O et F-H...N, évaluer l'ordre de grandeur des distances R et r à partir des fréquences observées.

Rappelons que le potentiel de Lippincott-Schroeder est de la forme :

$$V_{L.S.} = D_o\left\{1-\exp\left[-\frac{n(r-r_o)^2}{2r}\right]\right\} - D_o^* \exp\left\{-\frac{n^*(R-r-r_o^*)^2}{2(R-r)}\right\}$$

$$+ A\left\{\exp(-bR) - \frac{1}{2}\left(\frac{R_o}{R}\right)^m \exp(-bR_o)\right\} \qquad (II,1)$$

où r et R sont les distances X-H et X...Y du complexe et D_o, r_o et n des grandeurs caractéristiques de la liaison covalente X-H libre : D_o est en effet l'énergie de dissociation de la liaison X-H, r_o sa distance

et n est relié aux potentiels d'ionisation des atomes X et H. Il existe entre ces grandeurs la relation $n = K_o r_o / D_o$ où K_o est la constante de force du vibrateur X-H libre.

Les mêmes termes, accompagnés d'une astérisque, représentent les valeurs correspondantes pour la liaison H-Y : K_o^* et r_o^* sont respectivement la constante de force et la longueur de cette liaison ; n^* est évalué à partir de la relation $n^* = g.n$ où g est le principal paramètre ajustable de ce modèle de fonction potentiel ; sa valeur est établie par comparaison entre les résultats calculés et expérimentaux. Il s'avère que pour un grand nombre de complexes X-H...Y, g varie assez peu puisque ses valeurs extrêmes sont 1,40 et 1,49 (110).

D_o^* est alors facilement calculable à l'aide de la relation $D_o^* = K_o^* r_o^* / n^*$. Enfin, b et m sont des paramètres que nous prendrons comme Lippincott et Schroeder respectivement égaux à $4,8.10^8$ cm^{-1} et 1.

Si l'on pose

$$\alpha = \frac{n(r-r_o)^2}{2r} \qquad \text{et} \qquad \beta = \frac{n^*(R-r-r_o^*)^2}{2(R-r)}$$

les conditions d'équilibre pour un système X-H...Y sont données par :

$$1)\left(\frac{\delta V}{\delta r}\right)_{eq} = 0, \text{ soit : } r-r_o = \frac{\frac{D_o^* n^*}{D_o n}\left[\exp(\alpha-\beta)\right]\left[r^2(R-r-r_o^*)(R-r+r_o^*)\right]}{(R-r)^2(r+r_o)} \qquad (II,2)$$

cette expression permet d'évaluer r en fonction de R

$$2)\left(\frac{\delta^2 V}{\delta r^2}\right)_{eq} = K_{(XH)}, \text{ soit : } \frac{K_{(XH)}}{K_o} = \frac{r_o}{r^3}\left[\exp(-\alpha)\right]\left[r_o^2 - \frac{\alpha}{2}(r+r_o)^2\right]$$

$$+ \frac{r_o^*}{(R-r)^3}\frac{D_o^* n^*}{D_o n}\left[\exp(-\beta)\right]\left[r_o^{*2} - \frac{\beta}{2}(R-r+r_o^*)^2\right] \qquad (II,3)$$

d'où l'on tire $\nu^c(XH) = f(R, r)$

$$3)\left(\frac{\delta V}{\delta R}\right)_{eq} = 0, \text{ soit } A = \frac{\frac{D_o^* n^*}{2}\left[1 - \left(\frac{r_o^*}{R_o - r}\right)^2\right]\left[\exp(-\beta)\right]}{\left[\exp(-bR_o)\right]\left[b - \frac{1}{2R_o}\right]} \qquad (II,4)$$

La valeur A ainsi déterminée caractérise un complexe à l'équilibre de distance R_o.

$$4)\left(\frac{\delta^2 V}{\delta R^2}\right)_{eq} = K_{(H\ldots Y)}, \text{ soit : } K_{(H\ldots Y)} = \frac{D_o^* n^*}{(R-r)^3}\left[\exp(-\beta)\right]\left[r_o^{*2} - \left(\frac{\beta}{2}\right)(R - r + r_o)^2\right]$$

$$+ A\left[\frac{(R_o^2 b^2 - 1)}{R_o^2}\right]\left[\exp(-bR_o)\right] \qquad (II,5)$$

Cette dernière expression permet enfin de calculer $\nu_{(H\ldots Y)}$ pour chaque série de valeurs R_o, r, $\nu^c_{(XH)}$, A.

I.2.2 - APPLICATION AUX COMPLEXES $ClH\ldots O(CH_3)_2$ ET $FH\ldots NCCH_3$

Nous avons appliqué ce modèle de fonction potentiel aux systèmes F-H...N et Cl-H...O. Les paramètres utilisés sont portés sur le tableau II et les résultats sur le tableau III.

TABLEAU II - Paramètres utilisés pour l'application du potentiel de Lippincott-Schroeder aux systèmes Cl-H...O et F-H...N.

	Cl-H...O	F-H...N	
D_o (Kcal/mole)	102	135	réf. (21) et (57)
$n \cdot 10^{-8}$ (cm^{-1})	9,27	9,39	
$n^* \cdot 10^{-8}$ (cm^{-1})	13,35	13,60	
$r_o \cdot 10^{8}$ (cm)	1,275	0,9171	réf. (57)
$r^*_o \cdot 10^{8}$ (cm)	0,97	1,014	réf. (110)
$K_o \cdot 10^{-5}$ (dynes/cm)	5,15	9,59	réf. (57)
$K^*_o \cdot 10^{-5}$ (dynes/cm)	7,76	6,42	réf. (110)
$b \cdot 10^{-8}$ (cm^{-1})	4,8	4,8	réf. (110)
m	1	1	réf. (110)

TABLEAU III - Valeurs des distances et des fréquences des liaisons hydrogène ClH...O et F-H...N calculées à partir du potentiel de Lippincott-Schroeder.

	R (Å)	r (Å)	ν^c(XH) (cm^{-1})	A (ergs). 10^5	$K_{(H...Y)}$ dynes/$cm^{10^{-5}}$
Cl-H...O	3,200	1,3020	2751,10	0,136	0,05133
	3,180	1,3051	2723,04	0,137	0,06616
	3,160	1,3086	2691,50	0,138	0,08431
	3,140	1,3126	2656,00	0,140	0,10651
	3,120	1,3170	2615,69	0,141	0,13372
	3,100	1,3221	2569,84	0,142	0,16713
	3,080	1,3279	2517,34	0,144	0,20831
	3,060	1,3346	2456,65	0,146	0,25936
	3,040	1,3423	2386,03	0,148	0,32306
	3,020	1,3514	2302,59	0,151	0,40347
	3,000	1,3624	2202,21	0,154	0,50653
F-H...N	2,840	0,93152	3885,95	0,0243	0,06586
	2,820	0,93302	3861,37	0,0243	0,08182
	2,800	0,93465	3834,71	0,0243	0,10074
	2,780	0,93643	3805,80	0,0242	0,12312
	2,760	0,93838	3774,32	0,0242	0,14955
	2,740	0,94053	3740,19	0,0241	0,18068
	2,720	0,94289	3703,10	0,0240	0,21732
	2,700	0,94545	3663,29	0,0238	0,26027
	2,680	0,94826	3620,19	0,0237	0,31065
	2,660	0,95133	3573,98	0,0235	0,36958
	2,640	0,95467	3524,44	0,0233	0,43844

Les fréquences expérimentales ν^c(FH) et ν^c(ClH) des complexes F-H...$NCCH_3$ et Cl-H...$O(CH_3)_2$ étant situées vers 3660 et 2470 cm^{-1}, nous déduisons des distances R_o respectivement voisines de 2,70 et 3,06 Å.

Il est important de tester la validité de ce calcul.

a) Grâce aux mesures directes de la distance R qui ont pu être effectuées sur divers complexes de force moyenne, on sait que cette distance X-Y est égale ou inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des atomes X et Y, le rapport exact variant suivant la force du complexe (15,16). Pour des systèmes semblables à ceux que nous avons étudiés, tels que les multimères de HF à l'état gazeux (66) ou les chlorhydrates du type $O\text{-}H^+ \ldots Cl^-$ (53,81), on note les valeurs suivantes pour le rapport :

$$\alpha = \frac{\text{somme des rayons de Van der Waals de X et Y}}{\text{distance X-Y}}$$

. multimères de FH

$$\alpha = \frac{2,7}{2,53} = 1,067$$

. chlorhydrates $O\text{-}H^+ \ldots Cl^-$: suivant les systèmes la distance O-Cl varie de 3 à 3,1 Å environ, si bien que :

$$\frac{3,2}{3,1} = 1,032 \quad < \alpha < \quad \frac{3,2}{3,0} = 1,066$$

Nos valeurs calculées conduisent aux rapports :

$$FH\ldots N \quad : \quad \alpha = \frac{2,85}{2,7} = 1,055$$

$$ClH\ldots O \quad : \quad \alpha = \frac{3,2}{3,06} = 1,046$$

Malgré le caractère assez approximatif de cette méthode de comparaison, on peut constater que l'ordre de grandeur de nos valeurs calculées est raisonnable.

b) Il est également possible de comparer nos valeurs ν(H...N) et ν(H...O) calculées avec les valeurs expérimentales. Pour

$ClH...O(CH_3)_2$ nous avons situé $\nu(H...O)$ à 117 cm^{-1} alors que la valeur calculée à partir des relations (II, 2, 3, 4, 5) est voisine de 140 cm^{-1}. Pour $FH...NCCH_3$, nous verrons plus loin que l'on peut déduire une valeur $\nu(H...N)$ expérimentale proche de 160 cm^{-1} alors que le calcul donne 166 cm^{-1}.

L'application du modèle de fonction potentiel de Lippincott et Schroeder aux systèmes triatomiques, linéaires et rigides Cl-H...O et F-H...N, nous a permis d'évaluer les distances r et R pour les complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $F-H...NCCH_3$ gazeux à partir de leurs fréquences $\nu^c(ClH)$ et $\nu^c(FH)$. Ces distances sont respectivement égales à 1,335 et 3,06 Å pour $ClH...O(CH_3)_2$ et 0,945 et 2,70 Å pour $FH...NCCH_3$, c'est-à-dire en assez bon accord avec les valeurs que l'on peut prévoir à partir de mesures expérimentales annexes sur des complexes de force comparable.

CHAPITRE 3

ORIGINE DES BANDES QUI COMPOSENT LE MASSIF D'ABSORPTION $\nu^C(XH)$ DES COMPLEXES HALOGENURE D'HYDROGENE ETHER A L'ETAT GAZEUX

Le massif d'absorption $\nu^C(XH)$ des complexes par liaison hydrogène est souvent caractérisé par la présence de sous-bandes. Nous venons d'en voir une illustration dans le cas du complexe $FH...NCCH_3$ gazeux et surtout dans celui du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ gazeux pour lequel on distingue assez nettement quatre sous-bandes distantes d'environ 100 cm^{-1}.

L'origine de ce contour irrégulier du massif $\nu^C(XH)$ fait encore l'objet de nombreuses controverses. Nous allons tout d'abord résumer les principales hypothèses envisageables, puis nous décrirons les critères expérimentaux qui permettent de les discuter. Enfin, nous présenterons une étude du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ à l'état gazeux.

I. 3. 1 - INTERPRETATIONS ANTERIEURES

1) Présence de plusieurs types de complexes

La contribution d'absorptions dues à des types de complexes autres que le complexe 1 : 1 peut être assez facilement détectée et éliminée, comme nous l'avons vu dans le cas des mélanges FH, acétonitrile à l'état gazeux.

2) Effet tunnel

L'hypothèse d'un effet tunnel du proton dans le complexe 1 : 1 a été principalement envisagée dans le cas de liaisons hydrogène relativement fortes pour lesquelles on peut prévoir deux puits de potentiel à peu près équivalents pour le proton (27, 29, 96, 112, 116).

Elle semble cependant peu vraisemblable pour des complexes de force faible ou moyenne (64) tels que ceux que nous étudions.

3) Combinaisons de $\nu^C(XH)$ avec des vibrations intermoléculaires du complexe

Par suite de l'anharmonicité des vibrations de la liaison hydrogène, on peut prévoir l'existence de combinaisons de la vibration $\nu^C(XH)$ avec des vibrations de basse fréquence νi du complexe XH... Y. Il s'ensuit que des transitions du type $\nu^C(XH) + n\nu i - m\nu i$ deviennent possibles.

Le spectre du massif $\nu^C(XH)$ pourra donc comporter :

a) des combinaisons positives pour $m = 0$ et $n = 1, 2, 3,$ etc... qui apparaîtront à des fréquences plus élevées que $\nu^C(XH)$;

b) des combinaisons négatives et des bandes chaudes pour $m \neq 0$

- si $n = 0$ et $m = 1, 2, 3,$ etc... on aura des combinaisons négatives binaires, situées à plus basse fréquence que $\nu^C(XH)$;
- si $n \neq 0$ et $n - m$ est un entier positif ou négatif, on aura des combinaisons négatives ternaires ;
- si $n \neq 0$ et $n - m = 0$, on aura des transitions chaudes, distinctes en fréquence par suite de l'anharmonicité de νi.

Les combinaisons qui ont été le plus généralement considérées dans la littérature (84, 100, 107) à la suite du travail de Stepanov (117) sont celles de $\nu^C(XH)$ avec $\nu(H...Y)$. Le diagramme de niveaux d'énergie correspondant à cette modulation est représenté sur la figure 5.

La possibilité de combinaisons mettant en jeu $\nu^C(XH)$ et d'autres vibrations intermoléculaires de la liaison hydrogène n'est cependant pas exclue. Nous avons vu que certains travaux récents sur les complexes halogénure d'hydrogène, nitriles gazeux (119, 121) font état d'une structure fine sur le massif $\nu^C(XH)$ qu'ils attribuent à des transitions chaudes issues de niveaux excités des vibrations de déformation $\delta(H...Y)$.

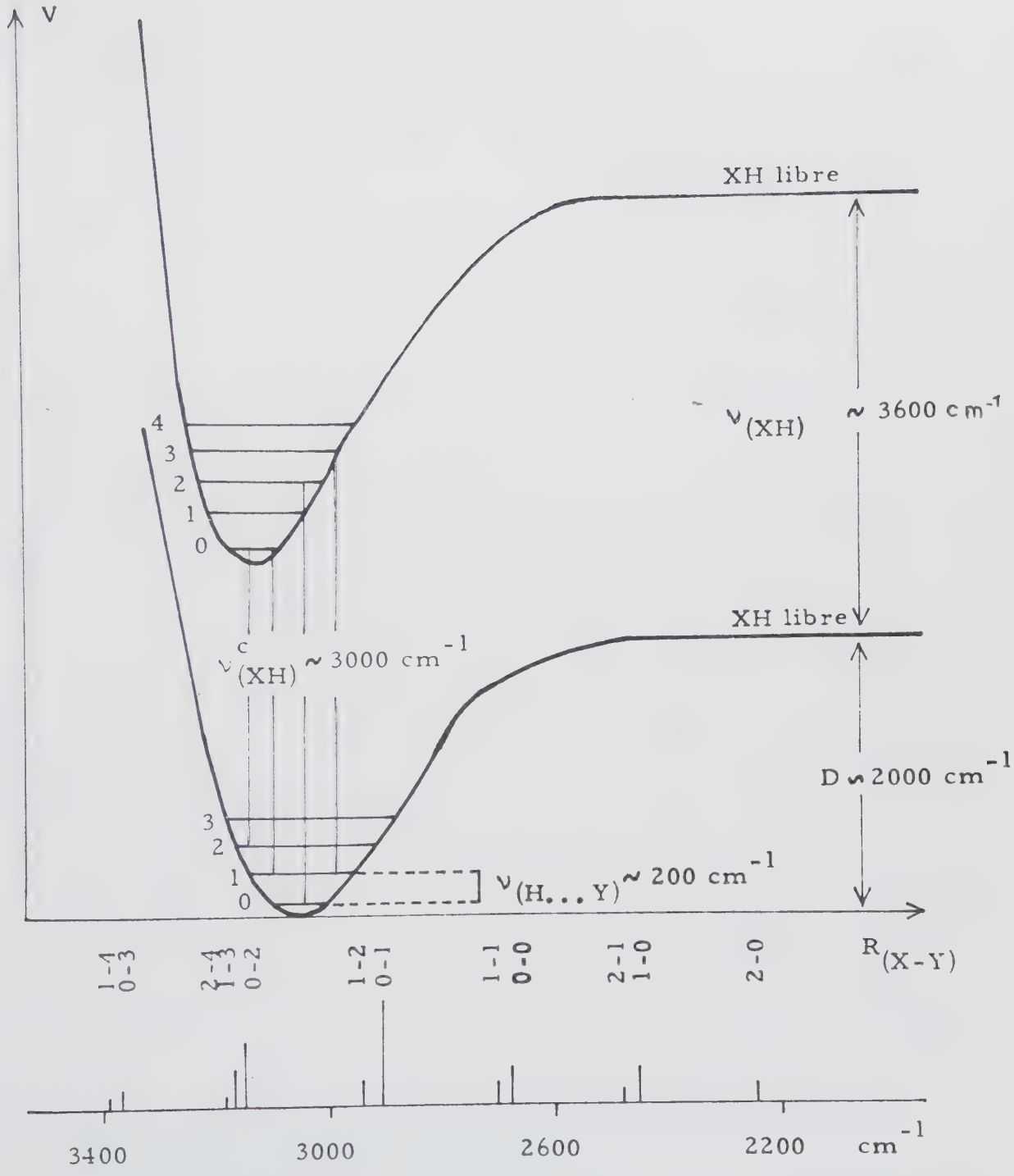


Fig. 5 : Diagramme de niveaux d'énergie de Stepanov (117) pour l'interaction des vibrations $\nu^{c}(XH)$ et $\nu(H...Y)$. Les courbes inférieures et supérieures représentent l'énergie potentielle en fonction de la distance $R_{(X-Y)}$, respectivement pour l'état fondamental $v = 0$ et l'état excité $v = 1$ de la vibration $\nu^{c}(XH)$.
Les valeurs numériques utilisées correspondent à une liaison hydrogène O-H...O de force moyenne.

4) Résonances de Fermi

La distribution des fréquences $\nu^c(XH)$ selon le processus précédent, augmente le nombre des vibrations harmoniques $n\nu j$ ou de combinaison $\nu j + \nu k$ susceptibles d'entrer en résonance de Fermi avec $\nu^c(XH)$. Ce phénomène peut alors provoquer des modifications de fréquence et d'intensité des divers niveaux concernés (19, 20, 107). Les fréquences νj et νk peuvent provenir soit de vibrations intramoléculaires des groupes porteurs de X et de Y(54, 55, 56) soit de vibrations du pont XH... Y lui-même, telles que δ^c (XH) (52).

Quelles sont les méthodes qui permettent de tester les hypothèses précédentes ?

I. 3. 2 - METHODES D'ANALYSE

1) Effet de la température sur le profil spectral de la vibration $\nu^c(XH)$

L'hypothèse de la modulation implique que la fréquence des transitions $\nu^c(XH) + n\nu i - m\nu i$ dépend de l'écartement des niveaux concernés alors que leur intensité dépend à la fois de la population des niveaux de départ et de facteurs analogues aux facteurs de Franck-Condon, bien connus en absorption électronique.

L'expérience montre qu'à l'état gazeux; la fréquence des vibrations inter et intramoléculaires du complexe varie très peu avec la température (91), si bien que l'on peut estimer que les facteurs de Franck-Condon seront assez peu modifiés. Par contre, l'intensité des transitions du type $\nu^c(XH) + n\nu i - m\nu i$ sera assez fortement perturbée par l'intermédiaire des variations de population des niveaux $n\nu i$ et $m\nu i$: un abaissement de la température fera disparaître progressivement les combinaisons négatives et les bandes chaudes, alors que les combinaisons positives ne seront pratiquement pas modifiées.

2) Effet de la substitution isotopique sur le profil du massif $\nu^c(XH)$

Si maintenant on utilise la substitution isotopique sur divers atomes du complexe, on modifie l'écartement de certains niveaux vibrationnels.

a) Lors de la substitution de H par D dans les complexes XH... Y de force faible ou moyenne, les fréquences $\nu^{C}(XH)$ et $\delta^{C}(XH)$ sont abaissées dans un rapport voisin de $\sqrt{2}$. Par contre, les autres vibrations de la liaison hydrogène, telles que $\nu(H...Y)$ et $\nu(D...Y)$ sont beaucoup moins perturbées. Il s'ensuit que les populations des niveaux de départ des transitions $\nu^{C}(XH) + n\nu i - n\nu i$ ou $\nu^{C}(XD) + n\nu i - n\nu i$ seront à peu près identiques alors que les facteurs de Franck-Condon attachés à chacune de ces transitions seront très perturbés par suite de la modification des courbes d'énergie potentielle (fig. 5).

b) Substitution isotopique sur les autres atomes du complexe. Dans l'hypothèse où certaines vibrations harmoniques $n\nu j$ ou de combinaison $\nu j + \nu k$ sont responsables de la présence de bandes discrètes dans le massif $\nu^{C}(XH)$, la substitution isotopique sur les atomes des liaisons concernées permet de déplacer les niveaux fondamentaux νj et νk et de confirmer ou d'infirmer l'attribution.

Dans un travail annexe nous avons appliqué cette méthode à l'analyse des bandes discrètes du massif d'absorption $\nu^{C}(OH)$ des dimères cycliques de l'acide acétique (50).

Diverses interprétations avaient en effet été proposées, faisant intervenir, soit des combinaisons et des harmoniques de vibrations intramoléculaires : $\nu j + \nu k$ ou $2\nu j$, exhaltées par résonance de Fermi avec $\nu^{C}(OH)$ (54, 56), soit des combinaisons de $\nu^{C}(OH)$ avec les vibrations intermoléculaires νi du cycle (78, 84, 99).

Grâce à l'utilisation de la technique des matrices et à l'étude des dérivés $(CH_3C^{16}O^{16}OH)_2$, $(CH_3C^{18}O^{18}OH)_2$ et $(CD_3C^{16}O^{16}OH)_2$, nous avons pu clairement confirmer l'attribution de plusieurs des bandes discrètes situées sur le côté basse fréquence du massif $\nu^{C}(OH)$ à des harmoniques et combinaisons de vibrations intramoléculaires mettant en jeu en particulier les mouvements $\nu(C\text{-}O)$, $\delta(OH)$ et $\delta_s(CH_3)$

I.3.3 - APPLICATION A L'ETUDE DU PROFIL DU MASSIF $\nu^{C}(ClH)$ DU COMPLEXE $ClH\cdot\cdot O(CH_3)_2$ GAZEUX

INTRODUCTION

Il est bien connu que le massif $\nu^{C}(ClH)$ du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ à l'état gazeux présente quatre sous-bandes centrées à 2660, 2570, 2470 et

2360 cm^{-1} (18, 105), (Fig. 6). Le profil de ce massif n'évolue pratiquement pas si l'on fait varier les pressions partielles de ClH et d'éther ou si l'on utilise des molécules d'éther isotopiques, si bien que Millen a pu rejeter respectivement l'hypothèse de la présence de plusieurs formes de complexes et celle de vibrations harmoniques ou de combinaison de l'éther en résonance de Fermi avec ν^{c}(ClH) (18). Notre attribution de la vibration δ^{c}(ClH) à 450 cm^{-1} rend également impossible la présence d'une harmonique $2\delta^{c}$(ClH).

L'interprétation de Millen fait intervenir un couplage anharmonique de ν^{c}(ClH) avec ν(H...O) et si l'on désigne respectivement par v et n les niveaux d'énergie de ces deux vibrations, les sous-bandes seraient dues aux transitions suivantes :

2660 cm^{-1} $\quad |0,0\rangle \longrightarrow |1,1\rangle$

2570 cm^{-1} $\quad |0,0\rangle \longrightarrow |1,0\rangle$

2470 cm^{-1} $\quad |0,1\rangle \longrightarrow |1,0\rangle$

2360 cm^{-1} $\quad |0,2\rangle \longrightarrow |1,0\rangle$

Nous avons confirmé la présence de ν(H...O) à 117 cm^{-1}. Cependant, si cette valeur est en assez bon accord avec l'espacement des sous-bandes, l'attribution proposée par Millen qui fait correspondre la "transition principale" $|0,0\rangle \longrightarrow |1,0\rangle$ au maximum principal ne repose sur aucun critère expérimental. Parmi les méthodes évoquées précédemment, un effet de température sur le profil du massif ν^{c}(ClH) nous a paru particulièrement adapté à une discussion plus détaillée de l'interprétation de Millen. Au cours de cette étude, nous avons pris connaissance d'un travail du même genre effectué par Seel (105) entre 5 et 50°C, dont nous discuterons les détails plus loin.

RESULTATS

Nous avons étudié le profil spectral de la vibration ν^{c}(ClH) du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ gazeux entre 90 et - 50°C avec une cuve de 40 cm de long et des pressions de ClH et d'éther à peu près identiques.

La température a été mesurée avec une précision de l'ordre de ± 3°C grâce à un thermocouple Chromel-Alumel placé dans la cuve. Selon le domaine de température exploré, il a fallu faire varier la pression du

mélange de 10 à 30 cm Hg. Signalons qu'au-dessous de -20°C, l'intensité globale du massif n'augmente plus en valeur absolue selon les lois du déplacement de l'équilibre en phase gazeuse par suite d'une condensation partielle du complexe sur les parois de la cuve.

Entre les températures extrêmes pour lesquelles les spectres observés sont portés sur la figure 6, nous avons effectué une trentaine de mesures d'intensité et ceci aux fréquences fixes : 2660, 2570, 2470 et 2360 cm^{-1}, qui correspondent à peu près aux positions des quatre sous-bandes du massif dans l'intervalle de température considéré.

La mesure d'intensité à 2360 cm^{-1} est particulièrement difficile à cause de la faiblesse de l'absorption correspondante, de la contribution de la sous-bande voisine et de la présence de l'absorption du gaz carbonique atmosphérique.

Il n'a pas été nécessaire de mesurer les pressions de gaz avec précision car nous n'avons pas évalué des intensités absolues mais simplement l'intensité des absorptions à 2660, 2470 et 2360 cm^{-1} relativement au maximum central à 2570 cm^{-1}. Ces mesures sont reportées sur la figure 7, avec les incertitudes absolues en densité optique et en température.

Nous avons également enregistré le profil du massif ν^c(ClD) du complexe ClD...$O(CH_3)_2$ en fonction de la température (fig. 8). Enfin, nous avons repris les spectres des complexes ClH-tétrahydrofuranne et ClH-Diisopropyléther (fig. 9) et FH...$O(CH_3)_2$ (fig. 8).

DISCUSSION

1) Influence de la température sur le massif ν^c(ClH) du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ à l'état gazeux.

Pour comparer commodément nos résultats à ceux obtenus par Seel (105), nous reprendrons le formalisme utilisé par cet auteur. La densité optique, à une fréquence donnée, d'une absorption provenant d'une transition issue d'un niveau $|0, n\rangle$ peut s'écrire :

$$D_{(\nu)}|0, n\rangle = b_{(\nu)}|0, n\rangle \pi_{(T)} \exp\left[\frac{-h/2\,\nu^c(\text{ClH}) - h\nu(\text{H}...\text{O})\,(n+1/2)}{kT}\right] \quad \text{(III, 1)}$$

où $b_{(\nu)}|0, n\rangle$ est un facteur de proportionnalité supposé indépendant de la

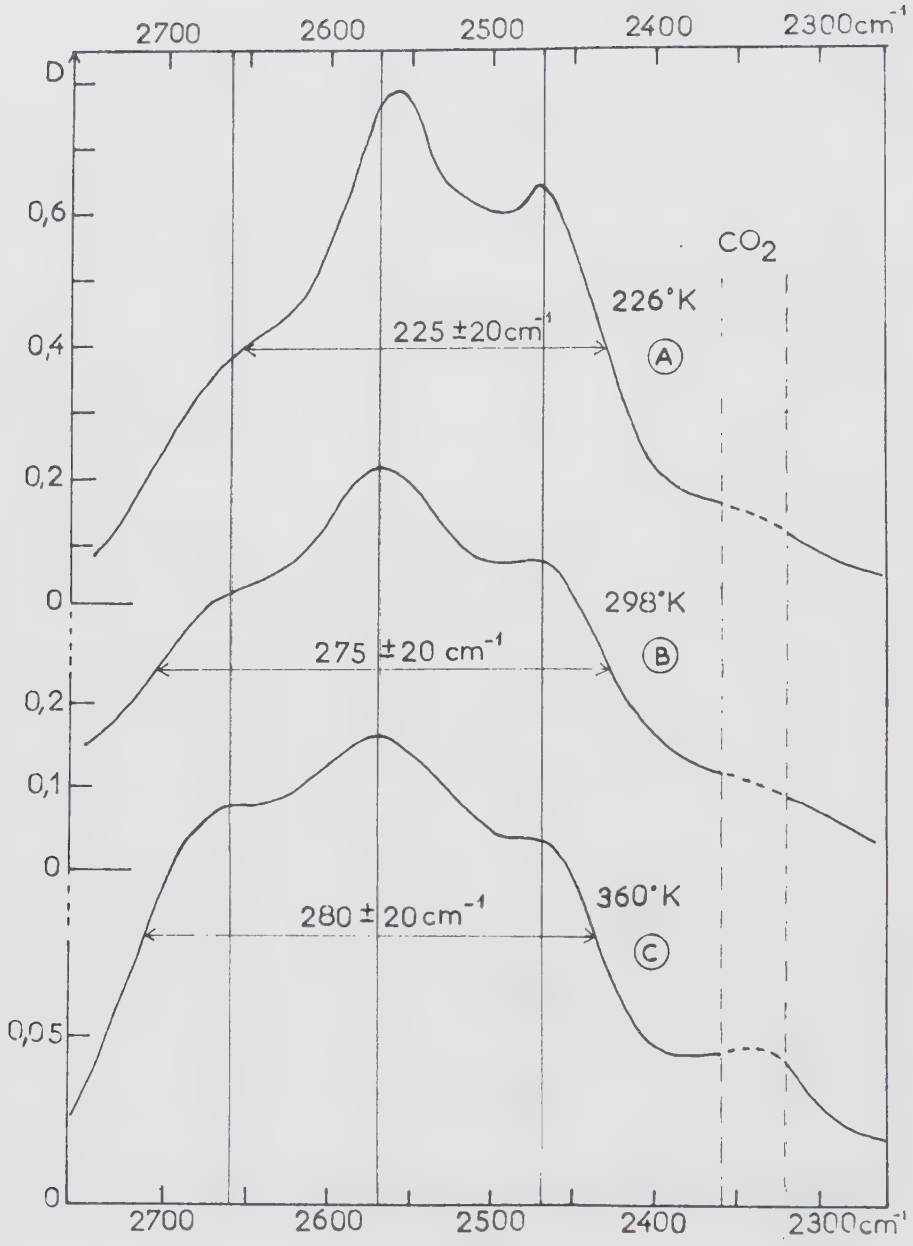


Fig. 6 : Evolution du profil spectral de la bande d'absorption ν^{c}(ClH) du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ gazeux en fonction de la température. Longueur de cuve : 40 cm.

A : ClH ∽ 6 cm Hg, $O(CH_3)_2$ ∽ 6 cm Hg, T = 226 °K

B : ClH ∽ 10 cm Hg, $O(CH_3)_2$ ∽ 10 cm Hg, T = 298 °K

C : ClH ∽ 15 cm Hg, $O(CH_3)_2$ ∽ 15 cm Hg, T = 360 °K

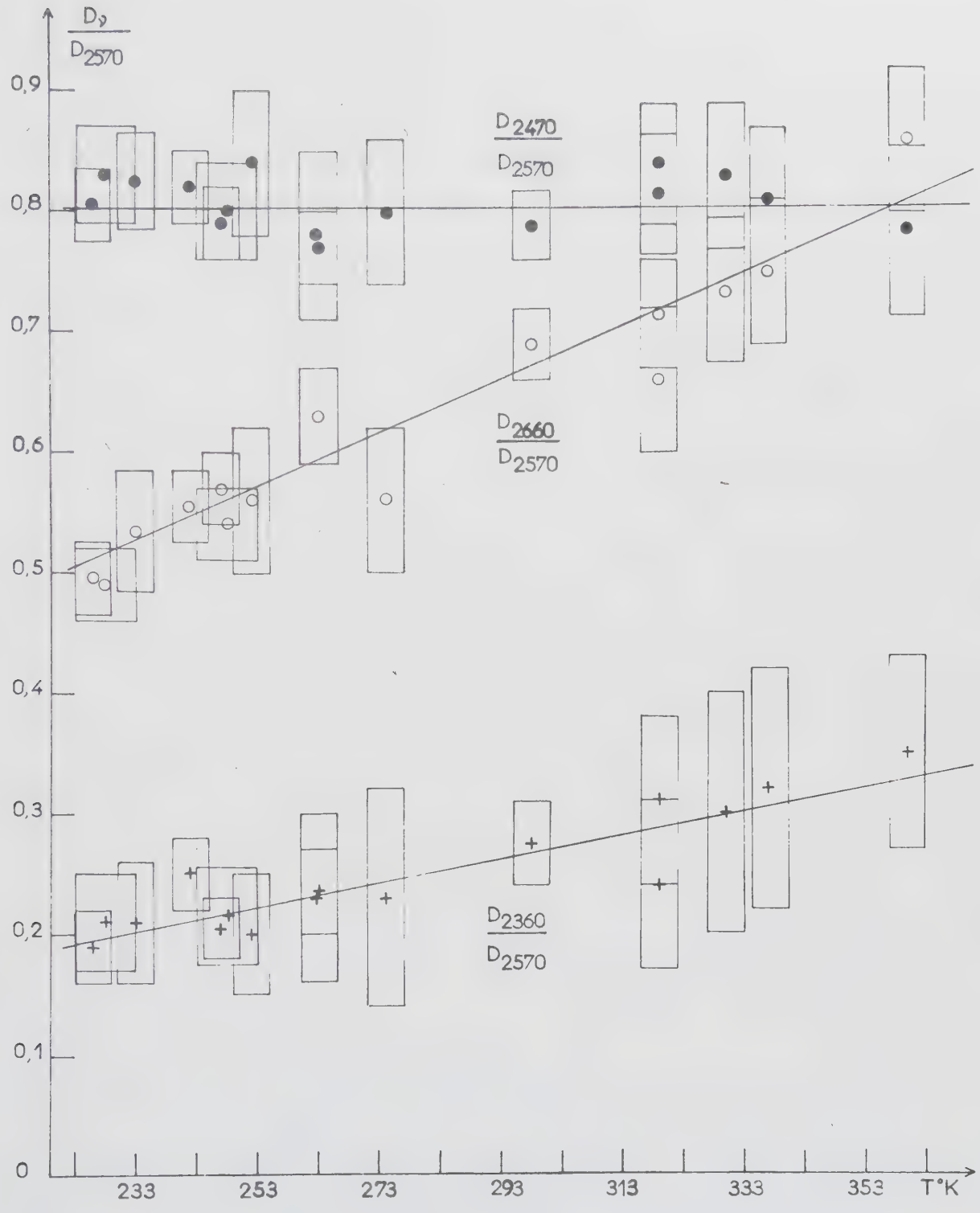


Fig. 7 : Influence de la température sur le rapport $\frac{D_\nu}{D_{2570}}$ où D2570 est la densité optique mesurée à 2570 cm^{-1} sur le massif d'absorption ν^c(ClH) du complexe gazeux ClH...$O(CH_3)_2$ et D_ν la densité optique mesurée respectivement aux fréquences ν = 2470 cm^{-1}, 2660 cm^{-1} et 2360 cm^{-1} (voir fig. 6).

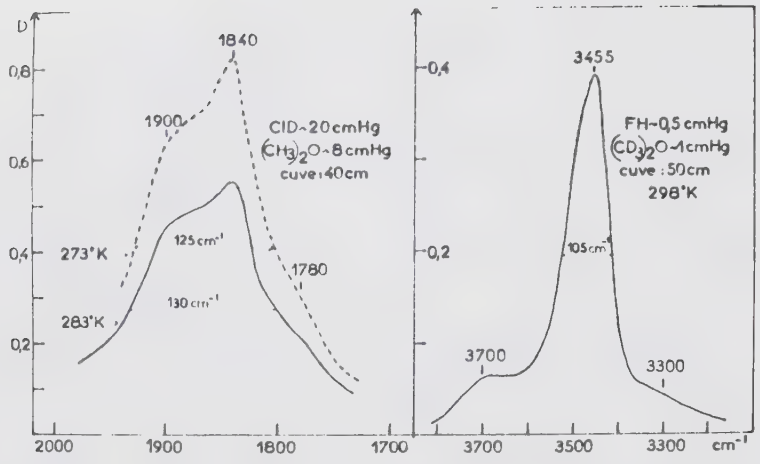


Fig. 8 : Spectres infrarouges des complexes gazeux $ClD\ldots O(CH_3)_2$ et $FH\ldots O(CD)_{32}$ dans la région des vibrations $\nu^c(ClD)$ et $\nu^c(FH)$.

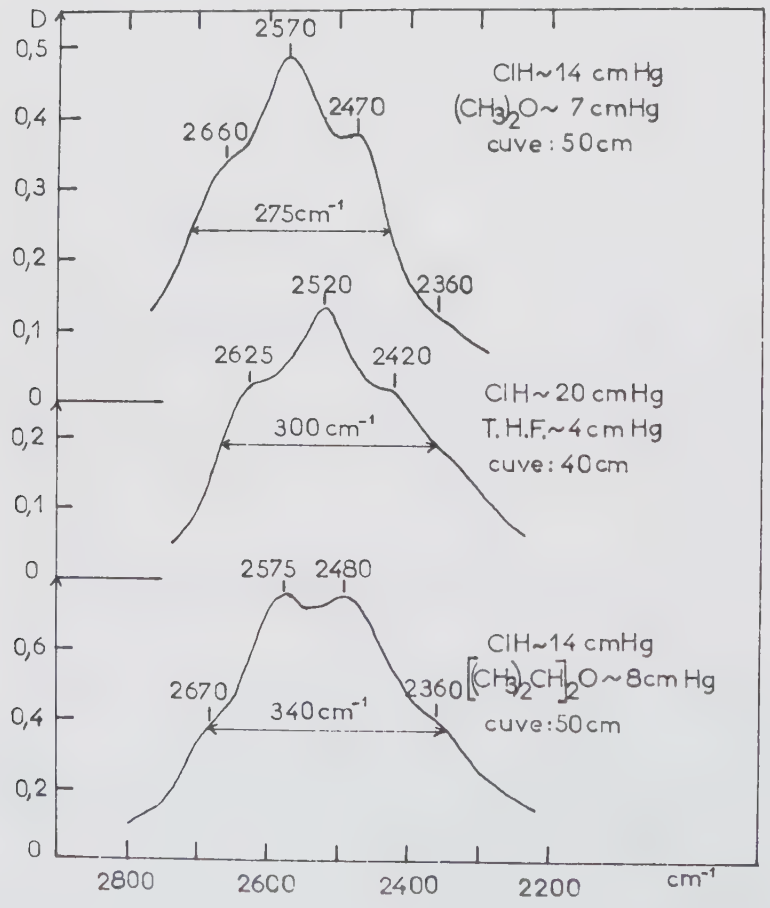


Fig. 9 : Spectres infrarouges de divers complexes ClH-éther gazeux à 298 °K dans la région de la vibration $\nu^c(ClH)$.

température et qui comporte en particulier le facteur de Franck-Condon associé à la transition, tandis que π (T) est un facteur tenant compte de la pression du complexe présent.

Pour éliminer ce dernier paramètre, on peut écrire :

$$\frac{D_{(\nu')}|0,n'>}{D_{(\nu'')}|0,n''>} = \frac{b_{(\nu')}|0,n'>}{b_{(\nu'')}|0,n''>} \exp\left[\frac{-h\nu_{(H...O)}\,(n'-n'')}{kT}\right] \quad \text{(III, 2)}$$

Seel prend $\nu_{(H...O)} = 100\ cm^{-1}$ et déduit la relation :

$$\log \frac{D_{(\nu')}|0,n'>}{D_{(\nu'')}|0,n''>} = cte - \frac{60\,(n' - n'')}{T}$$

La valeur expérimentale de ν(H...O) étant maintenant connue (117 cm^{-1}), nous utiliserons plutôt l'expression corrigée :

$$\log \frac{D_{(\nu')}|0,n'>}{D_{(\nu'')}|0,n''>} = Cte - \frac{70\,(n' - n'')}{T} \quad \text{(III, 3)}$$

En principe, si l'on porte $\log \frac{D_{(\nu')}|\tilde{0},n'>}{D_{(\nu'')}|0,n''>}$ en fonction de 1/T, on doit obtenir une relation linéaire dont la pente permet de déterminer n' - n''.

Sur la figure 10 nous avons comparé nos résultats à ceux de Seel. Nous constatons qu'ils sont pratiquement identiques pour les sous-bandes à 2470, 2570 et 2660 cm^{-1} : ils indiquent que les deux premières absorptions sont dues à des transitions issues des mêmes niveaux alors que la troisième est issue de niveaux plus élevés que les précédents.

Par contre, Seel n'a pu discerner de variation de $\log \frac{D2360}{D2570}$ en fonction de 1/T ce qui explique que cet auteur hésite entre les trois hypothèses suivantes :

	$\log \frac{D2360}{D2570}$ = Cte ou n' - n'' = 0		si n' - n'' ≠ 0
	1ère possibilité	2ème possibilité	3ème possibilité
2360 cm^{-1}	$\|0,0> \longrightarrow \|1,0>$	$\|0,1> \longrightarrow \|1,0>$	$\|0,1> \longrightarrow \|1,0>$
2470 cm^{-1}	$\|0,0> \longrightarrow \|1,1>$	$\|0,1> \longrightarrow \|1,1>$	$\|0,0> \longrightarrow \|1,0>$
2570 cm^{-1}	$\|0,0> \longrightarrow \|1,2>$	$\|0,1> \longrightarrow \|1,2>$	$\|0,0> \longrightarrow \|1,1>$
2660 cm^{-1}	$\|0,2> \longrightarrow \|1,5>$	$\|0,3> \longrightarrow \|1,5>$?	

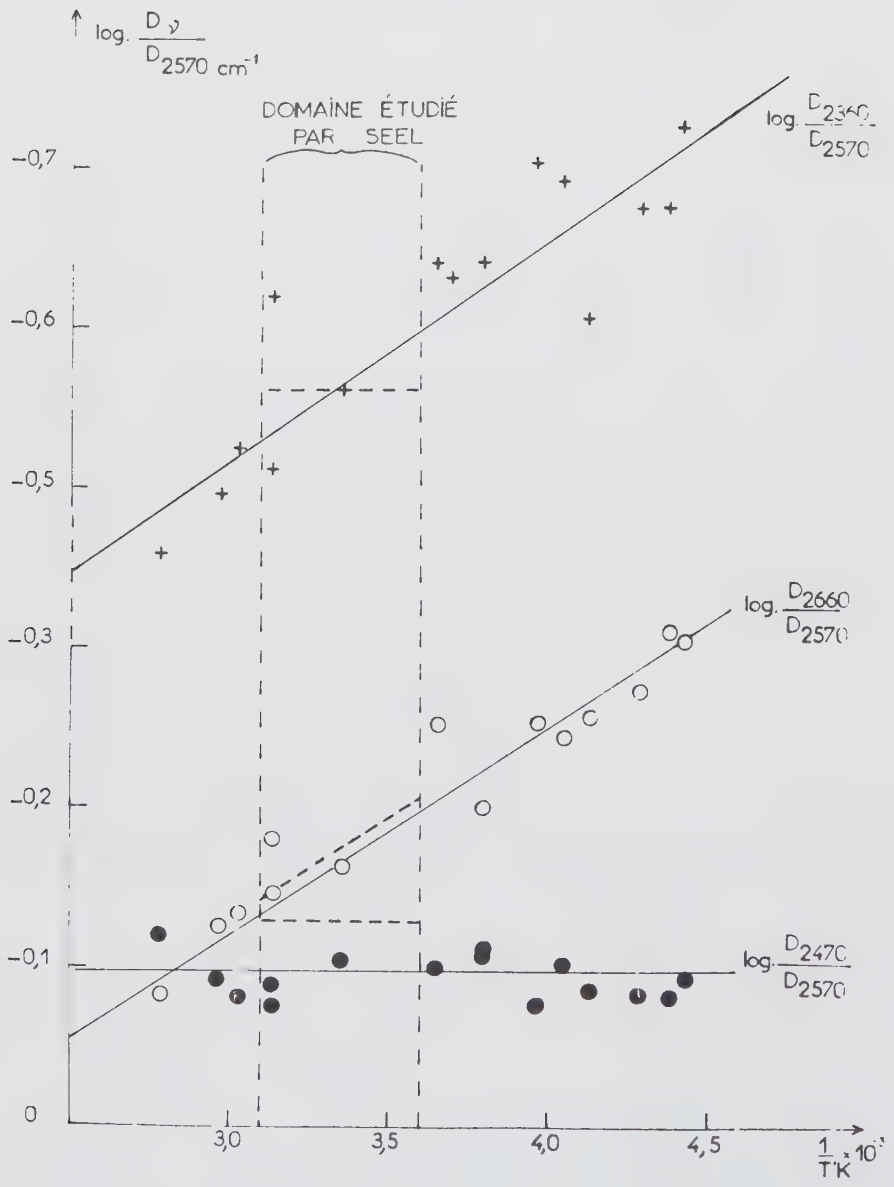


Fig. 10 : Application de la relation (III, 3) au complexe gazeux $ClH\ldots O(CH_3)_2$. Les traits interrompus rappellent les résultats de Seel (105).

L'intervalle plus important de température que nous avons utilisé nous permet de lever cette indétermination : la figure 10 montre en effet que la variation de $\log \frac{D2360}{D2570}$ en fonction de 1/T entre -50 et + 90°C est nettement supérieure à l'erreur expérimentale. On serait donc tenté d'adopter le troisième type d'attribution ci-dessus correspondant au cas $n' - n'' \neq 0$ pour la variation de $\log \frac{D2360}{D2570}$.

Il semble toutefois qu'il serait dangereux de tirer des conclusions trop précises des valeurs n' - n'' ainsi déterminées : il ne faut pas oublier en effet que chaque sous-bande est sans doute le résultat de diverses transitions différenciées en fréquence et en intensité. Comme nous le verrons plus loin, chacune de ces transitions a une certaine largeur si bien que la densité optique à une fréquence ν doit s'écrire en toute rigueur : $D_{(\nu)} = \alpha D_{(\nu)} |0, n\rangle + \beta D_{(\nu)} |0, n'\rangle + \gamma D_{(\nu)} |0, n''\rangle + \ldots$ où les coefficients α, β et γ tiennent compte des contributions respectives des transitions issues des niveaux $|0, n\rangle$, $|0, n'\rangle$, $|0, n''\rangle$ ect...

Dans ces conditions, les seules conclusions que l'on peut raisonnablement tirer de l'effet de température sont les suivantes :

a) L'intensification simultanée des sous-bandes à 2570 et 2470 cm^{-1} lorsqu'on descend jusqu'à -50°C infirme l'attribution de Millen pour ces absorptions : elles doivent comporter respectivement les transitions $|0, 0\rangle \rightarrow |1, 1\rangle$ et $|0, 0\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$. En particulier la transition "pure" ν^c(ClH) n'est pas responsable du maximum principal à 2570 cm^{-1} mais de la sous-bande à 2470 cm^{-1}.

b) Les relations $\log \frac{D2360}{D2570} = Cte - \frac{1,9 \pm 0,4}{T}$ et $\log \frac{D2660}{D2570} = Cte - \frac{1,85 \pm 0,2}{T}$ évaluées graphiquement sur la figure 10 suggèrent que les transitions responsables des absorptions à 2360 et 2660 cm^{-1} sont issues de niveaux plus élevés que celles qui provoquent les absorptions à 2570 et 2470 cm^{-1} et ceci d'une valeur moyenne sensiblement égale à 2 quantums $h\nu$(H...O).

1) Variation du profil du massif ν^c(XH) lorsqu'on change la nature de l'acide ou de la base

a) Chlorure d'hydrogène associé à divers éthers

Lorsque l'on remplace l'éther diméthylique par le tétrahydrofuranne, le profil général du massif ν^c (ClH) reste pratiquement inchangé,

par contre avec l'éther diisopropylique, l'intensité relative des sous-bandes est fortement modifiée(fig. 9).

Enfin, avec l'éther diéthylique, on sait que le massif ν^c(ClH) ne présente presque plus de sous-maximum apparent (18).

On peut remarquer que l'éther diméthylique et le tétrahydrofuranne ne peuvent pas avoir d'isomères, au contraire des éthers diisopropylique et diéthylique. L'évolution du massif ν^c(ClH) pour ces deux derniers semble donc liée à des modifications conformationnelles du complexe, soit qu'il existe plusieurs conformères du complexe 1 : 1 en équilibre (18) dont la superposition des spectres compliquerait le massif ν^c(ClH), soit que la complexation favorise une des conformations les moins stables de l'éther libre (120) ce qui entraînerait une modification de la courbe d'énergie potentielle à l'état fondamental.

b) Ether diméthylique associé à divers halogénures d'hydrogène.

Les figures 6 et 8 montrent que les profils des massifs ν^c(ClH), ν^c(ClD) et ν^c(FH) sont fort différents. Contrairement au cas précédent, les paramètres du diagramme de niveaux d'énergie sont maintenant très modifiés lorsqu'on remplace ClH par ClD ou FH (fig. 11).

Il ne nous a pas été possible d'analyser le profil des massifs ν^c(ClD) et ν^c(FH) en fonction de la température : dans le premier cas les résultats ne sont pas significatifs car les sous-bandes se recouvrent beaucoup et dans le deuxième cas, le complexe était trop peu volatil pour permettre une étude sérieuse.

L'analyse des spectres de ces complexes à 25°C permet cependant de tirer les conclusions qualitatives suivantes : lorsqu'on remplace ClH par ClD, la vibration ν(H...O) est peu modifiée. Les populations des niveaux $n\nu$(H...O) et $n\nu$(D...O) sont donc à peu près les mêmes. Par contre, le vibrateur ClD étant moins anharmonique que ClH, le couplage entre ν^c(ClD) et ν(D...O) sera moins important qu'entre ν^c(ClH) et ν(H...O). On peut donc prévoir que les facteurs de Franck-Condon (fig. 11) évolueront de façon telle que la transition $|0, 0\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$ sera prédominante pour ClD...O$(CH_3)_2$ et correspondra au maximum principal à 1840 cm^{-1}. Le même phénomène doit avoir lieu lorsqu'on remplace ClH par FH mais pour

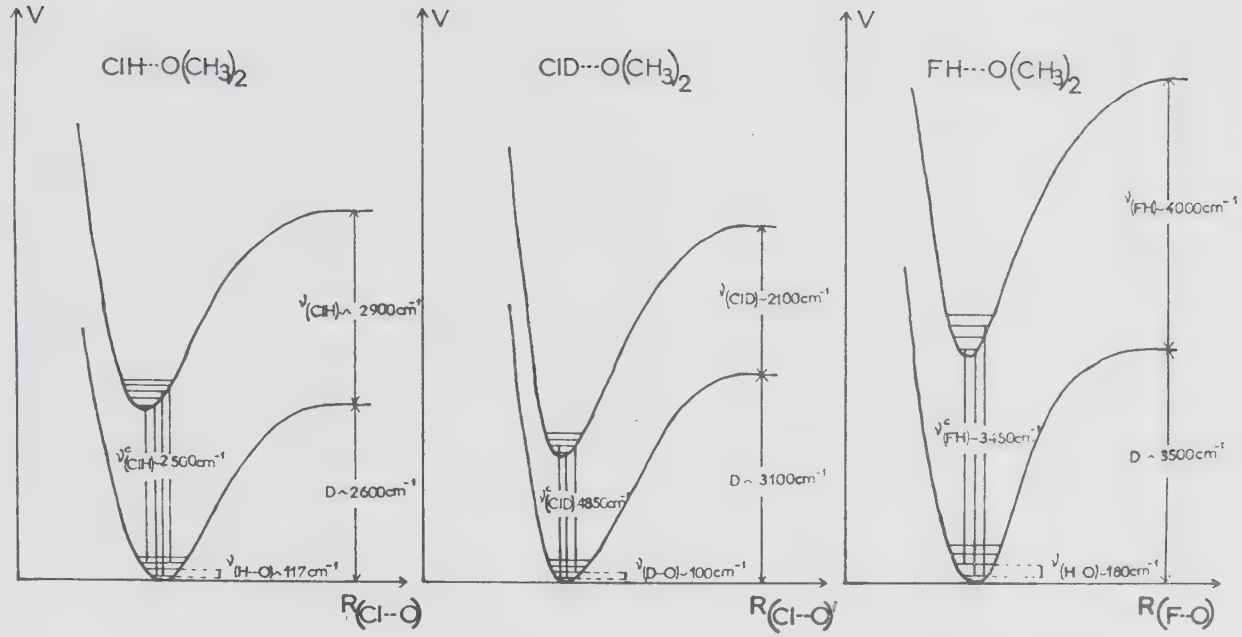


Fig. 11 : Représentation schématique des diagrammes de niveaux d'énergie que l'on peut attendre pour divers complexes halogénure d'hydrogène-éther diméthylique gazeux, à partir du modèle de Stepanov(cf fig. 5). Les énergies de dissociation D de ces complexes sont tirées des références suivantes : $ClH\ldots O(CH_3)_2$ (17, 46, 105), $ClD\ldots O(CH_3)_2$ (105), $FH\ldots O(CH_3)_2$ (120).

une raison différente : l'espacement entre les niveaux ν(H...O) passe en effet de 117 à 180 cm^{-1}. La bande principale à 3455 cm^{-1} pour $FH...O(CH_3)_2$ est vraisemblablement due à la transition $|0, 0\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$.

Ces déductions très qualitatives sont en accord avec un travail théorique approfondi de Robertson (100) pour les mêmes complexes.

RESUME

L'analyse du profil du massif ν^c(ClH) du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ gazeux entre 90 et -50°C nous a conduit à l'attribution suivante pour les sous-bandes :

2660 cm^{-1} $\underline{|0, 1\rangle \rightarrow |1, 3\rangle}$ $\underline{|0, 2\rangle \rightarrow |1, 4\rangle}$ $|0, 3\rangle \rightarrow |1, 5\rangle$ ...

2570 cm^{-1} $\underline{|0, 0\rangle \rightarrow |1, 1\rangle}$ $|0, 1\rangle \rightarrow |1, 2\rangle$ ...

2470 cm^{-1} $\underline{|0, 0\rangle \rightarrow |1, 0\rangle}$ $|0, 1\rangle \rightarrow |1, 1\rangle$ ...

2360 cm^{-1} $\underline{|0, 1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle}$ $\underline{|0, 2\rangle \rightarrow |1, 1\rangle}$ $|0, 3\rangle \rightarrow |1, 2\rangle$ ...

Les transitions soulignées étant celles qui doivent avoir l'intensité la plus importante.

Notre attribution est différente de celle proposée par Millen (18) puisque le maximum principal à 2570 cm^{-1} ne contient pas la transition $|0, 0\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$ que nous avons située dans la sous-bande à 2470 cm^{-1}. Ce résultat constitue une des premières confirmations expérimentales directes du modèle de fonction potentiel prévu par Stepanov (117).

Il est vraisemblable que les calculs de Robertson (100), qui étaient basés sur les données expérimentales de Millen et qui ne conduisaient qu'à un accord médiocre avec le profil expérimental, devraient pouvoir être repris et améliorés à partir des données expérimentales nouvelles que nous avons obtenues.

CHAPITRE 4

LARGEUR DU MASSIF D'ABSORPTION $\nu^{C}(XH)$ DES COMPLEXES PAR LIAISON HYDROGENE HALOGENURE D'HYDROGENE-BASE ORGANIQUE A L'ETAT GAZEUX

Si la nature des transitions responsables des sous-bandes du massif $\nu^{C}(XH)$ des complexes halogénure d'hydrogène-base organique à l'état gazeux a pu être analysée (chap. 3), il reste cependant un problème important qui n'a encore jamais été élucidé : comment chacune de ces séries de transitions, étalées dans un petit domaine de fréquence, peuvent-elles finalement donner lieu à une absorption aussi large ?

Par exemple, pour le complexe $ClH...O(CH_3)_2$, on observe des sous-bandes qui ont une demi-largeur de l'ordre de 100 cm^{-1} et qui constituent un massif qui s'étend sur 400 cm^{-1} environ, alors que, d'après les calculs de Robertson (100), chaque sous-bande est formée de 6 à 8 raies vibrationnelles, espacées de 1 à 2 cm^{-1} seulement.

Dans ce chapitre, nous rappellerons et nous analyserons tout d'abord les principales hypothèses formulées pour expliquer la largeur du massif $\nu^{C}(XH)$ d'un complexe XH...Y gazeux. Nous proposerons ensuite un modèle de fonction potentiel susceptible d'expliquer ce phénomène. Nous appliquerons enfin notre modèle au complexe $FH...NCCH_3$.

I.4.1 - INTERPRETATIONS ANTERIEURES

Pour les complexes envisagés, l'hypothèse de résonances de Fermi et celle de la présence de types de complexation autres que celui de stœchiométrie 1:1 ont pu être éliminées. On estime aussi généralement que les interactions entre le complexe et les molécules envi-

ronnantes ne constituent pas, à l'état gazeux, une cause très importante d'élargissement : sous les pressions habituellement utilisées, les distances entre les molécules sont en effet très grandes.

Il semble donc que la largeur des bandes résulte essentiellement, à l'état gazeux, de phénomènes "internes" à la liaison X-H...Y.

Dans ce domaine, plusieurs hypothèses restent cependant à considérer.

1 - Prédissociation

Pour des complexes de force moyenne, l'énergie de dissociation à l'état fondamental est de l'ordre de grandeur du quantum $h\,\nu^{c}(XH)$.

D'après Stepanov (117), lorsque le complexe absorbe un quantum $h\,\nu^{c}(XH)$ il est donc possible qu'il ne reste qu'un temps très court à l'état excité et qu'il se dissocie pour donner les espèces "libres" XH et Y. Chaque raie vibrationnelle a alors une largeur inversement proportionnelle à la durée de vie du complexe à l'état excité.

Une évaluation quantitative de ce phénomène a été effectuée par Roberston (100), qui montre, qu'en fait, l'élargissement dû à la prédissociation est négligeable.

2 - Rotation

Le complexe X-H...Y tourne à l'état gazeux si bien que, dans la région de la vibration $\nu^{c}(XH)$, chaque raie vibrationnelle (fig. 5) doit être remplacée par une structure de vibration-rotation.

Ainsi pour le complexe $ClH...O(CH_3)_2$ chaque sous-bande comporte d'après Robertson 6 ou 8 raies vibrationnelles relativement intenses séparées de 1 à 2 cm^{-1}. Si l'on suppose que ce système peut être assimilé à un rotateur triatomique linéaire et rigide, chaque raie vibrationnelle sera remplacée par une structure de vibration-rotation de type parallèle dont la demi-largeur est environ 10 cm^{-1}. Cependant, ceci ne conduit pour l'ensemble des raies d'une sous-bande qu'à une demi-largeur de l'ordre de 20 cm^{-1}, c'est-à-dire quatre ou cinq fois inférieure à la valeur observée.

3 - Couplage de $\nu^c(XH)$ avec des vibrations intermoléculaires du complexe autres que $\nu(H...O)$

Nous avons déjà évoqué la possibilité de bandes de combinaison $\nu^c(XH) + n\,\nu_i - m\,\nu_i$, où ν_i est une vibration intermoléculaire du complexe. Cependant, hormis le cas où $\nu_i = \nu(H...O)$, il n'existe pratiquement pas de résultats expérimentaux à l'appui de cette hypothèse.

Très récemment, Thomas et Thompson (119) ont invoqué la présence de bandes chaudes du type : $\nu^c(XH) + n\,\delta(H...N) - n\,\delta(H...N)$ dans le spectre des complexes entre les halogénures d'hydrogène et les nitriles. Toutefois, nous avons vu dans le chapitre 1 que les spectres des mélanges FH, acétonitrile publiés par Thomas (118) contiennent des absorptions parasites dues à la présence de chaînes, si bien que l'existence de telles combinaisons reste à confirmer dans le cas des complexes $FH...NCCH_3$ de stœchiométrie 1:1.

4 - Théorie des "fluctuations"

Le modèle de fonction potentiel proposé par Lippincott et Schroeder (79, 110) et explicité dans le chapitre 2 traduit une dépendance très importante de $\nu^c(XH)$ en fonction de la distance $R_{(X-Y)}$ (tableau III).

La théorie des fluctuations prévoit l'existence d'une distribution thermique des distances $R_{(X-Y)}$ et des orientations de XH par rapport à Y pour un complexe XH...Y. Il s'ensuit une distribution des fréquences $\nu^c(XH)$ et donc un massif d'absorption large (8, 12).

Nous pensons que pour un complexe à l'état gazeux la cause des fluctuations est facilement prévisible : elle doit résider en effet dans la force centrifuge qui apparaît lors des rotations de ce complexe. Pour des systèmes formés uniquement de liaisons covalentes, les perturbations apportées par ce phénomène au spectre de vibration-rotation sont généralement négligeables (57, 58). Nous sommes cependant ici en présence d'un système bien particulier pour lequel la constante de force de la liaison H...Y, qui commande la distance $R_{(XY)}$, est environ dix fois plus faible que celle des autres liaisons qui sont covalentes.

Nous nous proposons donc d'évaluer l'influence de la force centrifuge sur la non-rigidité du complexe XH...Y et donc sur l'élargissement du massif $\nu^c(XH)$.

I.4.2 - ELABORATION D'UN MODELE DE FONCTION POTENTIEL POUR LE SYSTEME X-H...Y GAZEUX

On sait (57) que pour un rotateur linéaire non rigide, la fréquence des raies de vibration-rotation d'une bande de type parallèle est donnée par la relation :

$$\nu = \nu_o + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v)m^2 - 2(D'_v + D''_v)m^3 - (D'_v - D''_v)m^4 \qquad (IV,1)$$

où $m = J + 1$ pour la branche R et $m = -J$ pour la branche P.

ν_o est la fréquence de la transition vibrationnelle pure.

La variation des constantes rotationnelles B et D entre l'état fondamental de vibration (O, J'') et l'état excité (1, J') est généralement déterminée à partir des structures fines de rotation. Cependant, cette analyse n'est possible que dans le cas de molécules relativement petites pour lesquelles des données spectroscopiques précises ont pu être obtenues. Tel n'est pas le cas, actuellement, pour les complexes par liaison hydrogène XH...Y.

On peut toutefois envisager une évaluation de l'enveloppe du spectre de vibration-rotation en mécanique classique : si l'on connaît en effet l'expression de l'énergie potentielle du complexe XH...Y en fonction des distances R et r, il suffit, pour tenir compte de la force centrifuge, de lui adjoindre un potentiel de rotation V_R de la forme $1/2\ I\ \omega^2$, où I est le moment d'inertie du complexe linéaire et ω sa vitesse de rotation.

Si l'on adopte par exemple le modèle de fonction potentiel de Lippincott-Schroeder, $V_{L.S.}$, le complexe à l'état gazeux sera donc caractérisé par la fonction potentiel totale :

$$V_T = V_{LS} + V_R$$

soit :

$$V_T = D_o\left\{1 - \exp\left[-\frac{n(r-r_o)^2}{2r}\right]\right\} - D^*_o \exp\left[-\frac{n^*(R-r-r^*_o)^2}{2(R-r)}\right]$$

$$+ A\left\{\exp(-bR) - \frac{R_o}{2R}\exp(-bR_o)\right\} + \frac{1}{2} I \omega^2 \qquad (IV,2)$$

On peut admettre que les longueurs des liaisons covalentes de la base restent constantes. Le calcul montre alors que les variations de r ne modifient pratiquement pas la valeur de I tandis que, dans la gamme des valeurs utiles de R, I varie de façon quasi linéaire.

Dans ces conditions, on aura à l'équilibre les relations suivantes :

$$\left(\frac{\delta V_T}{\delta r}\right)_{eq.} = \left(\frac{\delta V_{L.S.}}{\delta r}\right)_{eq} + \frac{1}{2}\left(\frac{\delta I}{\delta r}\right)_{eq} \omega^2 = 0$$

c'est-à-dire, puisque $\frac{\delta I}{\delta r}$ est très petit

$$\left(\frac{\delta V_T}{\delta r}\right)_{eq} \# \left(\frac{\delta V_{L.S}}{\delta r}\right)_{eq} = 0$$

d'où $$\left(\frac{\delta^2 V}{\delta r^2}\right)_{eq} \# \left(\frac{\delta^2 V_{L.S}}{\delta r^2}\right)_{eq} = K_{(XH)}$$

D'autre part, puisque I varie à peu près linéairement avec R

$$\left(\frac{\delta^2 V_T}{\delta R^2}\right)_{eq} = \left(\frac{\delta V_{L.S}}{\delta R^2}\right)_{eq} + \frac{1}{2}\left(\frac{\delta^2 I}{\delta R^2}\right)_{eq} \omega^2 \# \left(\frac{\delta^2 V_{L.S}}{\delta R^2}\right)_{eq} = K\,(H\ldots Y)$$

On constate que les trois conditions d'équilibre précédentes conduisent respectivement aux mêmes relations :

$R = f(r)$ (II, 2)

$\nu^c(XH) = f(R, r)$ (II, 3)

$K(H\ldots Y) = f(R, r)$ (II, 5) que celles dérivées dans le chapitre 2

Par contre, la condition d'équilibre $\left(\frac{\delta V_T}{\delta R}\right) = 0$ devient :

$$\left(\frac{\delta V_T}{\delta R}\right)_{eq} = \left(\frac{\delta V_{L.S}}{\delta R}\right)_{eq} + \frac{1}{2}\left(\frac{\delta I}{\delta R}\right)\omega^2 = 0$$

d'où la relation :

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\delta I}{\delta R}\right)\omega^2 = \frac{K_o^* r_o^*}{2}\left[\left(\frac{r_o^*}{R-r}\right)^2 - 1\right]\left\{\exp\left[-\frac{n^*(R-r-r_o^*)^2}{2(R-r)}\right]\right\}$$

$$+ A\left[b\,\exp(-bR_o) - \frac{R_o}{2R^2}\exp(-bR_o)\right] \quad \text{(IV, 3)}$$

qui permet de calculer R en fonction de ω , à partir de la valeur origine $R = R_o$ correspondant à $\omega = 0$. Cette valeur R_o est choisie de façon à ce que la fréquence ν_o^c (XH) correspondante soit située dans la zone du maximum de la bande d'absorption ν^c(XH) expérimentale. Finalement, on peut donc relier les grandeurs ω, R, et ν^c(XH). Il reste à déterminer la distribution des fréquences vibrationnelles ν^c(XH).

On sait que la distribution des fréquences de rotation peut être exprimée par la relation de Maxwell-Boltzman :

$$p(\omega)\, d\omega = \omega \exp\left[-\frac{I\omega^2}{2kT}\right] d\omega$$

où k est la constante de Boltzman ;

et T la température absolue.

Nous venons de voir que par suite de l'interaction vibration-rotation, il existe une relation entre ν^c(XH) et ω : $\nu^c XH = f(\omega)$

Donc, la distribution des fréquences de vibration-rotation sera donnée par :

$$P(\nu)d\nu = N\, p\,(\omega)\, \frac{d\omega}{d\nu}\, d\nu \qquad \text{(IV, 5)}$$

$$P(\nu)d\nu = N\omega \exp\left[-\frac{I\,\omega^2}{2kT}\right] \frac{1}{f'\,(\omega)}\, d\nu \qquad \text{(IV, 6)}$$

où N est un facteur de normalisation.

I.4.3 - APPLICATION AU COMPLEXE FH...$NCCH_3$

Le complexe FH...$NCCH_3$ présente l'avantage d'avoir un spectre relativement simple dans la région de la vibration ν^c(FH). En effet, les bandes de combinaison sont faibles et bien séparées de la bande centrale (fig. 4). De plus, ce système peut être assimilé avec une bonne approximation à un rotateur linéaire.

Nous avons tout d'abord calculé ν^c(FH) en fonction de ω.

On peut constater, dans le tableau IV qu'il existe entre les fréquences vibrationnelles et rotationnelles, une relation du type :

$$\nu^c(FH) \sim \nu_o^c\,(FH) + \alpha\ \omega^2 \qquad \text{(IV, 7)}$$

TABLEAU IV - Application des relations (II, 2) et (IV, 3) au complexe $FH...NCCH_3$

$R_{(F-N)}$ Å	I g.cm^2	ν^c(FH) cm^{-1}	ω cm^{-1}	ω^2(cm^{-1})^2
2,695	444,65 10^{-40}	3652	0	0
2,696	444,85 -	3654,5	1,90	3,61
2,697	445,0 -	3657	2,79	7,81
2,698	445,20 -	3659	3,50	12,25
2,699	445,37 -	3661	3,96	15,65
2,700	445,53 -	3663,3	4,36	18,98
2,701	445,70 -	3665	4,78	22,88
2,702	445,90 -	3667	5,17	26,71
2,703	446,07 -	3669	5,49	30,15
2,704	446,25 -	3671	5,82	33,85
2,705	446,43 -	3674	6,15	37,79
2,710	447,32 -	3684	7,41	54,89
2,715	448,22 -	3694	8,39	70,39
2,720	449,11 -	3703,1	9,25	85,60
2,740	452,71 -	3740,2	11,61	134,88
2,760	456,31 -	3774,3	13,08	171,06

Nous avons utilisé les valeurs $\frac{\delta I}{\delta R} = 17,88\ 10^{-31}$ g.cm, $R_o = 2,695$ Å, ν^c_o (FH) = 3652 cm^{-1} et A = 2,3803 10^{-7} ergs.

La constante α est ici égale à 0,58 cm. Remarquons qu'elle est caractéristique de chaque complexe et qu'elle a le sens physique d'une constante d'interaction vibration-rotation.

Si l'on pose ν^c(FH) - ν^c_o (FH) = Ω, la fonction de distribution de la branche Q, active en Raman est donnée par l'expression :

$$P(\Omega_Q)\, d\Omega_Q = \frac{1}{2\alpha} \exp\left[-\frac{I\,\Omega_Q}{2\alpha kT}\right] d\Omega_Q \qquad (IV, 8)$$

Les branches P et R actives en infrarouge sont caractérisées par les fréquences (en cm^{-1}) :

$$\Omega p = \alpha\,\omega^2 - \omega \text{ et } \Omega_R = \alpha\,\omega^2 + \omega$$

et les intensités, exprimées dans le système CGS : (IV, 9)

$$P(\Omega_p)d\Omega_p = \frac{(1 \pm \sqrt{1+4\alpha\,\Omega p})\,(1,885.10^{11})}{2\alpha\sqrt{1+4\alpha\,\Omega p}} \exp\left[-\frac{I(1+\sqrt{1\pm 4\alpha\,\Omega p})^2}{8\alpha^2 kT}(1,885.10^{11})^2\right] d\Omega p$$

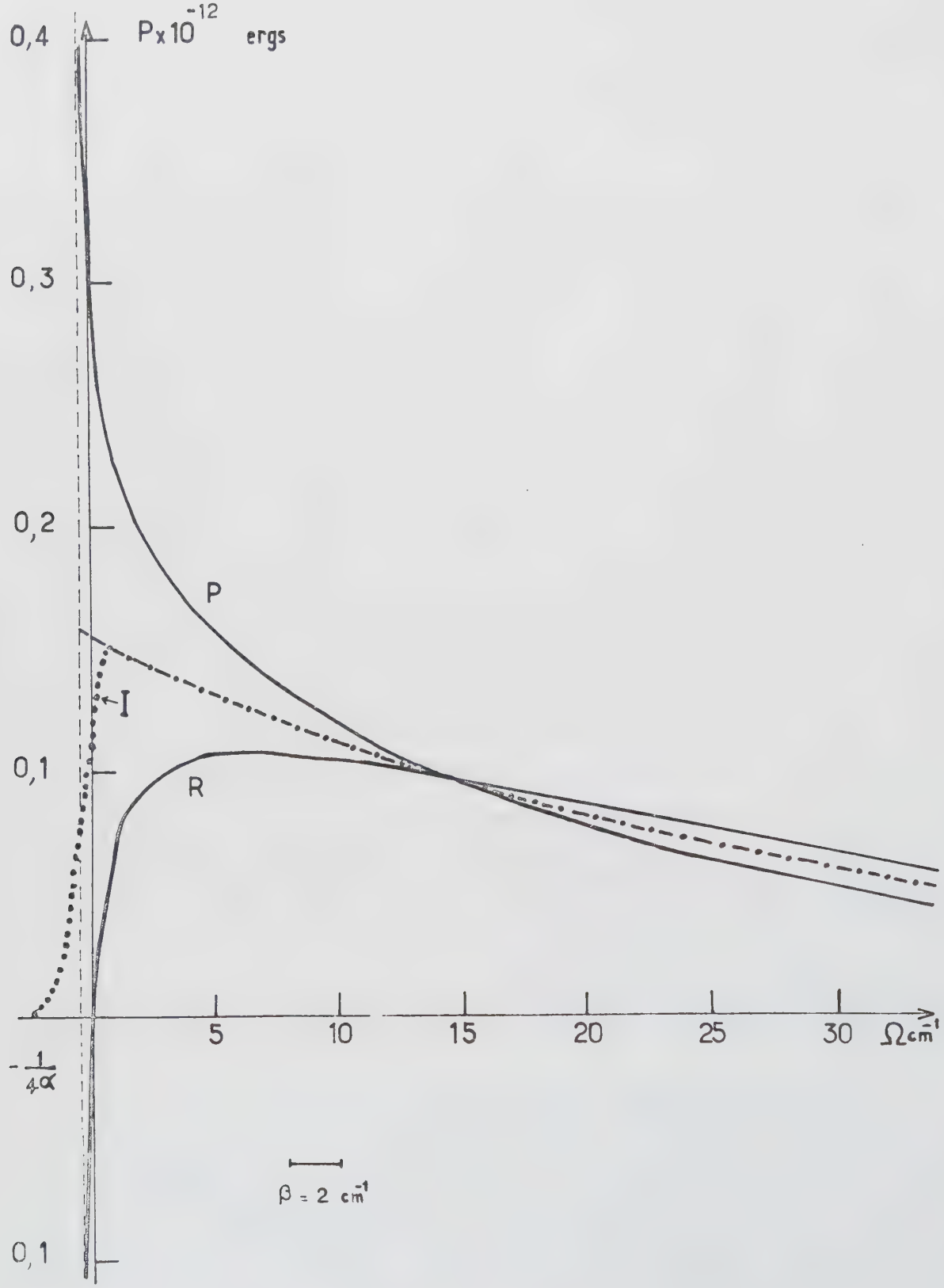


Fig. 12 : Fonctions de distribution calculées à partir des relations (IV, 9), (IV, 10) pour la vibration ν^c(FH) du complexe FH...$NCCH_3$. Les courbes en traits pleins représentent des branches P et R. Leur demi-somme est représentée par la courbe en traits interrompus. Enfin, la courbe en pointillés a été obtenue en convolant les fonctions précédentes par une fonction de fente rectangulaire de largeur $\beta = 2\ cm^{-1}$ (IV, 11).

$$P(\Omega_R)d\Omega_R = \frac{(-1 \pm \sqrt{1+4\alpha\Omega_R})\,(1,885.10^{11})}{2\alpha\sqrt{1+4\alpha\Omega_R}} \exp\left[-\frac{I(-1\pm\sqrt{1+4\alpha\Omega_R})^2(1,885.10^{11})^2}{8\alpha^2 kT}\right]d\Omega_R \qquad \text{(IV, 10)}$$

Ces fonctions subissent une discontinuité pour $\Omega = -\frac{1}{4\alpha}$ qui correspond au phénomène bien connu du "retour" des raies P dans les spectres de vibration-rotation en mécanique quantique. Pour que les intensités aient un sens dans ce domaine, il suffit de convoler les expressions (IV, 9) et (IV, 10) par une fonction d'appareil.

Compte tenu des conditions expérimentales avec lesquelles nous avons enregistré le spectre de $\nu^c(FH)$, nous avons utilisé une fonction de fente rectangulaire de largeur $\beta = 2\ cm^{-1}$. L'expression du profil spectral total est alors :

$$I(\Omega) = N'\left[\int_{\Omega_p - \beta/2}^{\Omega_p + \beta/2} P(\Omega'_p)\,d\Omega'_p + \int_{\Omega_R - \beta/2}^{\Omega_R + \beta/2} P(\Omega'_R)d\Omega'_R\right] \qquad \text{(IV, 11)}$$

Sur la figure 12, nous avons représenté les profils ainsi calculés de $P(\Omega_p)$, $P(\Omega_R)$ à partir des expressions (IV, 9) et (IV, 10) et de $I(\Omega)$ à partir de l'expression (IV, 11).

Sur la figure 13a, le profil de $I(\Omega)$ est comparé au profil expérimental de $\nu^c(FH)$. Bien que la demi-largeur de la bande calculée soit environ deux fois plus faible que celle de la bande vraie, l'accord entre les deux profils est assez satisfaisant puisque l'on tient compte de la diminution lente d'intensité vers les hautes fréquences.

REMARQUES

1) Effet de la substitution isotopique H/D

La substitution de FH par FD ne modifie que très peu le moment d'inertie du complexe avec l'acétonitrile. La relation (IV, 3) entre R et ω reste donc inchangée. Par contre, la relation (IV, 7) entre la fréquence de vibration ν^c et de rotation ω devient :

$$\nu^c(FD) = \nu_o^c(FD) + \alpha'\,\omega^2 \qquad \text{(IV, 12)}$$

Nous prendrons $\nu_o^c(FD) = 2687\ cm^{-1}$ et nous poserons

$$\frac{\alpha}{\alpha'} \sim \frac{\nu_o^c(FH)}{\nu_o^c(FD)} = 1,36 \quad , \text{ soit } \quad \alpha' \sim 0,427\ cm$$

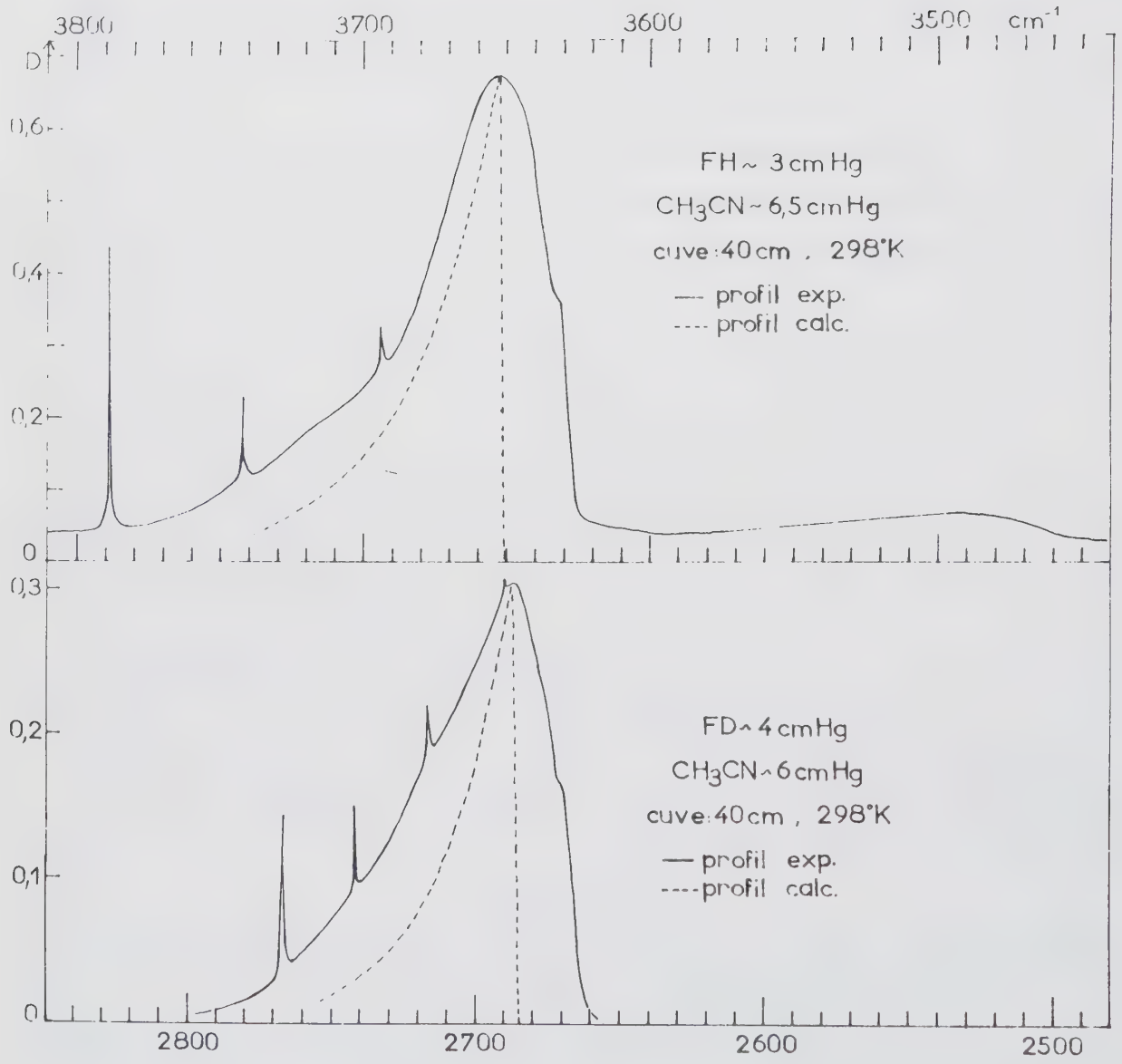


Fig. 13 : Comparaison entre le profil expérimental et le profil calculé (cf fig. 12) des absorptions ν^c(FH) du complexe FH...$NCCH_3$ gazeux et ν^c(FD) du complexe FD...$NCCH_3$ gazeux. Le profil expérimental a été obtenu en soustrayant du spectre du mélange gazeux, les absorptions dues à CH_3CN et à la vapeur d'eau atmosphérique.

Ces valeurs, portées dans l'expression (IV,11) permettent de calculer $I(\omega)$ qui est comparé sur la figure 13b avec le profil expérimental.

Le calcul prévoit un retrécissement de la largeur des bandes dans le rapport isotopique lors de la substitution de FH par FD. Or, le profil expérimental de ν^c(FD) est tout à fait semblable à celui de ν^c(FH). Il est donc probable que ces deux massifs ne contiennent pas uniquement les vibrations "pures" ν^c(FH) et ν^c(FD) mais font intervenir aussi soit des bandes chaudes mettant en jeu les autres vibrations de valence et de déformation de la liaison hydrogène, soit des combinaisons positives et négatives avec les vibrations de plus basse fréquence δ(H...N) et δ(D...N). Il semble bien que la présence d'une absorption à 2715 cm^{-1} dans le spectre du complexe $FH...NCCH_3$ soit cohérente avec ces hypothèses.

2) Effet de la température

Les expressions (IV, 9) et (IV, 10) indiquent que le profil doit dépendre de la température. Nous avons calculé $I(\omega)$ pour le complexe $FH...NCCH_3$ entre 250 et 370°K. Il s'avère que la fréquence du maximum ne varie pratiquement pas alors que la largeur à la demi-intensité diminue de 0,07 cm^{-1} / degré lors du refroidissement.

Il n'a pas été possible de tester directement ces prévisions pour le complexe $FH...NCCH_3$ car il ne se prête pas à des études dans une gamme assez étendue de température. Cependant, on peut remarquer que les travaux effectués sur d'autres types de complexes conduisent à des conclusions conformes avec ce qui précède : ainsi, la fréquence au maximum des bandes ν^c(XH) des complexes $CH_3OH...O(C_2H_5)_2$ (91) et $ClH...O(CH_3)_2$ ne varie pratiquement pas avec la température. D'autre part, nous avons effectivement observé un rétrécissement des bandes qui composent le massif ν^c(ClH) lors du refroidissement (fig. 6).

RESUME

Tous les mécanismes proposés antérieurement étant insuffisants pour interpréter la largeur des bandes ν^c(XH) des complexes XH...Y gazeux, nous avons élaboré un nouveau modèle semi-théorique qui tient compte des

fluctuations de la distance $R_{(XY)}$ sous l'influence de la force centrifuge, le complexe étant considéré comme un rotateur non rigide.

La bande ainsi calculée pour le complexe $FH...NCCH_3$ présente un profil semblable à celui de la bande expérimentale. La largeur calculée reste cependant inférieure à la largeur expérimentale aussi bien pour $\nu^c(FH)$ que pour $\nu^c(FD)$ ce qui indique la présence probable dans ces massifs de bandes chaudes et de combinaisons mettant en jeu les vibrations de basse fréquence du complexe.

Ce modèle prévoit aussi un rétrécissement de la largeur par substitution de H par D et par abaissement de la température.

La conclusion de notre calcul simple reste cependant que la non-rigidité des complexes à l'état gazeux est une propriété importante de ces systèmes, qui ne peut pas être négligée.

CHAPITRE 5

CARACTERISTIQUES SPECTRALES D'UN COMPLEXE PAR LIAISON HYDROGENE XH...Y A L'ETAT CONDENSE

En phase gazeuse, les complexes XH...Y ont été considérés comme "isolés" et les caractéristiques spectrales du massif d'absorption $\nu^c(XH)$ ont pu être expliquées à l'aide de mécanismes "internes" au complexe. Ainsi pour les systèmes halogénure d'hydrogène-base organique, nous avons vu que le massif $\nu^c(XH)$ est constitué de combinaisons du type $\nu^c(XH) + n\nu i - m\nu i$, où νi est une vibration intermoléculaire. L'élargissement de chaque transition semble en grande partie dû aux effets de la force centrifuge.

Lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état condensé, l'hypothèse du complexe "isolé" n'est plus valable. On sait en effet que les interactions avec l'environnement modifient alors les propriétés intrinsèques du complexe (2, 59, 61, 62, 72). On peut distinguer en première analyse les interactions non spécifiques ou globales entre le complexe et les molécules environnantes, des interactions spécifiques ou localisées qui se produisent par exemple entre plusieurs complexes ou entre un complexe et une molécule d'acide (60). Nous traiterons ces interactions spécifiques dans la deuxième partie alors que ce chapitre est consacré uniquement aux complexes de stœchiométrie 1 : 1, solvatés par des molécules non ou peu polaires.

C'est ainsi que nous avons étudié le complexe $ClH...O(CH_3)_2$ piégé dans des matrices de gaz inerte solidifiées à basse température telles que l'argon, le krypton, le xenon, l'azote et SF_6. Nous avons également étudié ce complexe très dilué dans des solvants non polaires tels que CCl_4 et SF_6 et ceci à diverses températures.

Enfin, pour faciliter notre analyse, nous rappellerons des résultats semblables que nous avons obtenus antérieurement pour des systèmes du type phénol-éther ou pyrrole-éther (72).

RESULTATS

Sur la figure 14 nous avons comparé la fréquence et le profil du massif ν^c(ClH) du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ à l'état gazeux, à l'état solide dans diverses matrices et en solution.

Les valeurs de la fréquence moyenne et de la largeur à la demi-intensité de l'absorption ν^c(ClH) sont reportées sur le tableau V. Nous avons aussi rappelé dans chaque cas, à titre de comparaison la fréquence ν(ClH) du chlorure d'hydrogène monomère, dimère et trimère (9, 68).

Un premier examen de ces résultats permet de constater que le passage de l'état gazeux à l'état condensé provoque des modifications importantes de la fréquence moyenne et du profil du massif ν^c(ClH). Cependant, pour analyser de façon plus systèmatique ces modifications spectrales, il est nécessaire de distinguer clairement la contribution respective des nouveaux paramètres que sont l'état physique, la nature de l'environnement et la température.

I. 5. 1 - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA TEMPERATURE SUR LA FREQUENCE ν^c(XH)

Le problème des interactions d'un vibrateur XH "libre" avec l'environnement a fait l'objet de nombreuses études. On s'accorde généralement à distinguer plusieurs types de contributions à l'énergie potentielle intermoléculaire (44), qui proviennent principalement de forces électrostatiques, de polarisation, de dispersion et de répulsion. La perturbation de fréquence lors du passage de l'état gazeux à l'état condensé résulte de l'effet de ces quatre types de forces.

Le comportement d'un vibrateur XH engagé dans une liaison hydrogène est moins bien connu. Pour aborder ce problème, nous allons comparer dans les mêmes conditions les perturbations subies par ν(XH) et ν^c(XH).

1) Influence de l'état physique et de la nature de l'environnement sur les fréquences des vibrations ν(XH) et ν^c(XH).

Le tableau V montre que les interactions entre le vibrateur

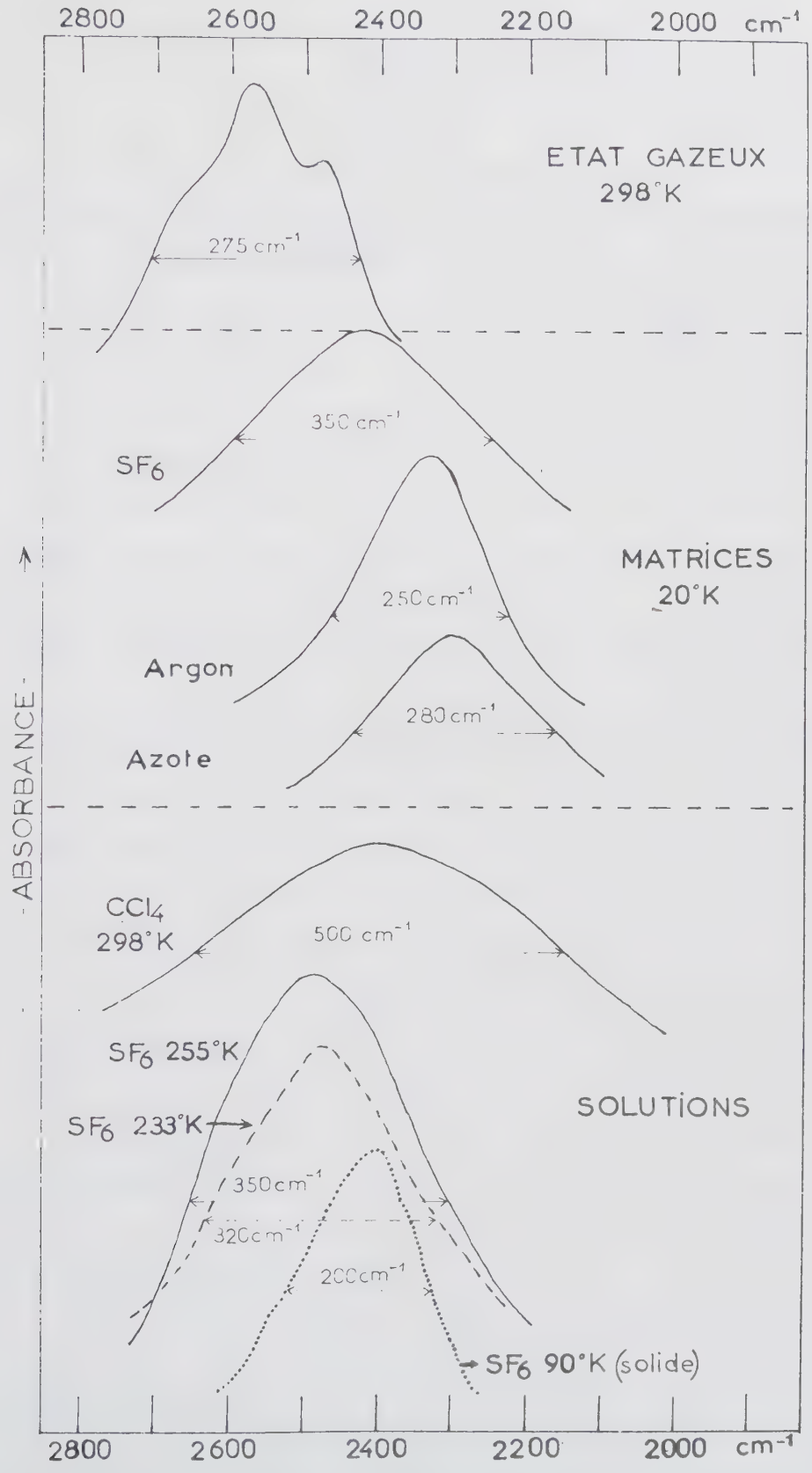


Fig. 14 : Evolution du profil et de la fréquence du massif d'absorption ν^{C}(ClH) du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ en fonction des conditions d'état physique de la nature de l'environnement et de la température.

TABLEAU V - Perturbations de la fréquence ν(ClH) de ClH monomère, dimère, trimère ou associé à l'éther diméthylique, lors du passage de l'état gazeux à l'état condensé.

	ν(ClH) monomère (cm^{-1})	ν(ClH) dimère cyclique (cm^{-1})	ν(ClH) trimère cyclique (cm^{-1})	ν^c(ClH) ClH...$O(CH_3)_2$ (cm^{-1})	$\delta\nu^c_{1/2}$(ClH) ClH...$O(CH_3)_2$ (cm^{-1})
GAZ 298 °K	2885,7 (68)†	2891,2 2889,8 (98) 2889,0	-	2570 2470	275±20 (*)
A 20°K SOLIDE	2870,8 (68)†	2818,0 (9)	2786,8 (9)	2340±10 (*)	250±20 (*)
Kr 20°K SOLIDE	2855,0 (68)†	2815,2 (9, 68)	2789,5 (9, 68)	2340±20 (*)	300±50 (*)
Xe 20°K SOLIDE	2840,2 (9)†	2816,0 (9, 68)	2792,8 (9, 68)	2420±20 (*)	420±50 (*)
SF_6 20°K SOLIDE	2864,7 (9)†	2827,0 (9, 97)	-	2420±20 (*)	350±50 (*)
N_2 20°K SOLIDE	2853,8 (9)	2814,4 (9)	2800,7 (?) (9)	2300±10 (*)	280±20 (*)
F_6 298°K LIQUIDE	2876	-	-	2510±10 (*)	-
F_6 255°K LIQUIDE	2876	-	-	2485±5 (*)	350±20 (*)
F_6 233°K LIQUIDE	2876	-	-	2475±5 (*)	320±20 (*)
F_6 90°K SOLIDE		-	-	2400±10 (*)	200±20 (*)
Cl_4 298°K LIQUIDE	2830	-	-	2400±10 (4, 105,*)	500±50

* : ce travail. †: fréquences calculées à partir de la demi-somme des fréquences des raies $R_{(0)}$ et $P_{(1)}$.

ClH "libre" et un environnement constitué de molécules de solvant non ou peu polaires à 298°K se manifeste par un abaissement de plusieurs dizaines de cm^{-1} de la fréquence ν(ClH) observée à l'état gazeux.

On constate en outre que la vibration ν^c(ClH) est aussi sensible que ν (ClH) aux effets de l'environnement bien que la présence d'une molécule de base Y directement liée à XH élimine plusieurs molécules de solvant du voisinage immédiat de XH.

Nous sommes arrivés à des conclusions identiques pour d'autres types de complexes X H. . . Y, tels que phénol-éther et pyrrole-éther (61, 72). Ces résultats permettent de mettre en évidence les interactions assez importantes qui existent en solution entre le vibrateur associé et son environnement, les perturbations de la fréquence ν^c(XH) étant d'autant plus fortes que le solvant est plus polarisable et plus polaire.

La même analyse peut être appliquée au cas où ces vibrateurs sont environnés de diverses matrices de gaz inertes solidifiés à 20°K.

De nombreux travaux théoriques ont traité l'interaction entre ces matrices et le vibrateur ClH libre (9, 37, 68). Ils indiquent que l'abaissement de la fréquence ν(ClH) par rapport à l'état gazeux résulte principalement de forces de dispersion et de répulsion, la contribution des forces de dispersion qui provoquent un abaissement de fréquence étant légèrement supérieure à celle des forces de répulsion qui entraînent une élévation de la fréquence. Compte tenu des propriétés moléculaires des diverses matrices l'abaissement progressif de la fréquence ν(ClH) dans la séquence A, SF_6, Kr, N_2, Xe est prévu de façon assez satisfaisante par ce modèle.

Si l'on considère le vibrateur ClH associé à l'éther, on constate que sa fréquence ν^c(ClH) n'évolue plus selon les prévisions précédentes (tableau V). En particulier, elle est plus élevée dans A et Kr que dans N_2 et encore plus élevée dans SF_6 et Xe.

Nous pensons que ceci traduit le rôle particulier que jouent les forces répulsives dans l'interaction complexe-matrice. Alors qu'une molécule de ClH libre se loge assez facilement dans les sites de substitution des diverses matrices, comme en témoigne l'existence d'une structure de vibration rotation pour ν(ClH), le complexe XH. . . Y plus volumineux doit

subir des effets de compression supplémentaires (95). Ces effets doivent être plus importants dans A et Kr que dans Xe et SF_6 puisque la taille des sites de substitution passe respectivement de 3, 761 et 3, 998 Å à 4, 340 et 5, 01 Å. Par suite, la distance $R_{(XY)}$ doit être plus faible dans A et Kr que dans Xe et SF_6, ce qui est en accord avec les fréquences observées.

Signalons que le même phénomène se manifeste pour les dimères et les trimères de ClH (tableau V).

L'ensemble des résultats précédents obtenus soit en solution à 298 °K, soit en matrice à 20 °K met donc en évidence le rôle important des interactions entre le complexe et l'environnement. Si l'on caractérise le complexe XH... Y à l'état gazeux par un potentiel semi-empirique du genre potentiel de Lippincott-Schroeder (II, 1), à l'état condensé, il faudra introduire un potentiel d'interaction W tel que le potentiel total du complexe à l'état condensé :

$$V_T = V_{L.S} + W$$

traduise les perturbations de fréquence observées précédemment.

Le potentiel d'interaction W devra donc contenir des termes qui dépendent de la nature du milieu, de la distance et de l'orientation relative entre le complexe et les molécules environnantes, des propriétés du complexe lui-même, telles que son moment dipolaire μ et ses distances R_{XY} et r_{XH}.

2) Influence de la température sur les fréquences des vibrations $\nu(XH)$ et $\nu^c(XH)$.

Si l'on abaisse la température d'une solution du complexe XH... Y dans un solvant donné, on observe une diminution importante (et quasi-linéaire) de la fréquence $\nu^c(XH)$ alors que la fréquence $\nu(XH)$ n'est pratiquement pas modifiée. Pour des complexes par liaison hydrogène de force moyenne en solution, ce résultat semble tout à fait général (43, 91).

La figure 15 en donne une illustration pour le complexe $ClH...O(CH_3)_2$ en solution dans SF_6 ou environné principalement de molécules d'éther. Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons obtenu

ce dernier résultat, seront explicitées dans le chapitre 1 de la deuxième partie.

Sur la figure 16, nous avons reporté, à titre de comparaison, les perturbations de fréquence observées pour les complexes phénol-oxyde de butyle et pyrrole-oxyde de butyle (72).

D'après Finch et Lippincott (43), la diminution de température favoriserait l'occupation des niveaux d'énergie les plus bas qui correspondent dans un modèle de fonction potentiel anharmonique aux plus petites distances $R_{(XY)}$ c'est-à-dire à un abaissement de la fréquence moyenne $\nu^c(XH)$. Il semble cependant que ce phénomène ne joue qu'un rôle mineur si l'on en juge par les résultats obtenus en phase gazeuse pour le complexe $ClH...O(CH_3)_2$, où la fréquence $\nu^c(ClH)$ ne se déplace que très peu en fonction de la température, en contraste avec les fortes variations observées en phase liquide.

Ainsi, on constate tout d'abord que la fréquence $\nu^c(ClH)$ du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ est beaucoup plus abaissée dans l'éther que dans SF_6 entre 298 et 90° K : cela traduit l'augmentation plus importante des interactions dipolaires entre le complexe et les molécules d'éther environnantes lors du refroidissement.

D'autre part, la contraction du milieu doit rapprocher le complexe des molécules voisines et donc, accentuer le rôle des forces répulsives. Si la liaison covalente XH du monomère est peu compressible et donc très peu affectée par ce phénomène, on comprend bien par contre, que la distance $R_{(XY)}$ du complexe XH...Y soit sensiblement diminuée, ce qui va dans le sens d'un abaissement de la fréquence $\nu^c(XH)$. Nous en avons vu un exemple dans le cas du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ environné de molécules de matrice de tailles différentes.

Enfin, comme le montre la figure 16, l'ordre de grandeur de l'effet de température sur la fréquence $\nu^c(XH)$ de divers complexes de force moyenne environnés par le même solvant, dépend manifestement des propriétés intrinsèques de ces complexes. Ainsi, la perturbation de la fréquence $\nu^c(OH)$ du complexe phénol-oxyde de butyle est de 0,233 cm^{-1}/ degré alors que celle $\nu^c(NH)$ du complexe pyrrole-oxyde de butyle est de 0,17 cm^{-1}/degré. Le premier complexe, plus fort et plus polaire est en effet davantage sensible aux effets de l'environnement que le second.

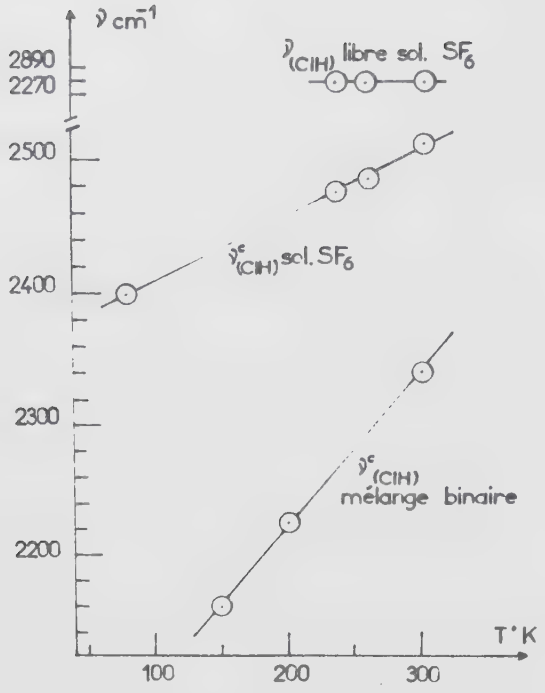


Fig. 15 : Influence de la température sur la fréquence de la vibration ν^{c}(ClH) du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ environné de molécules de SF_6 ou d'éther (cf fig. 22).

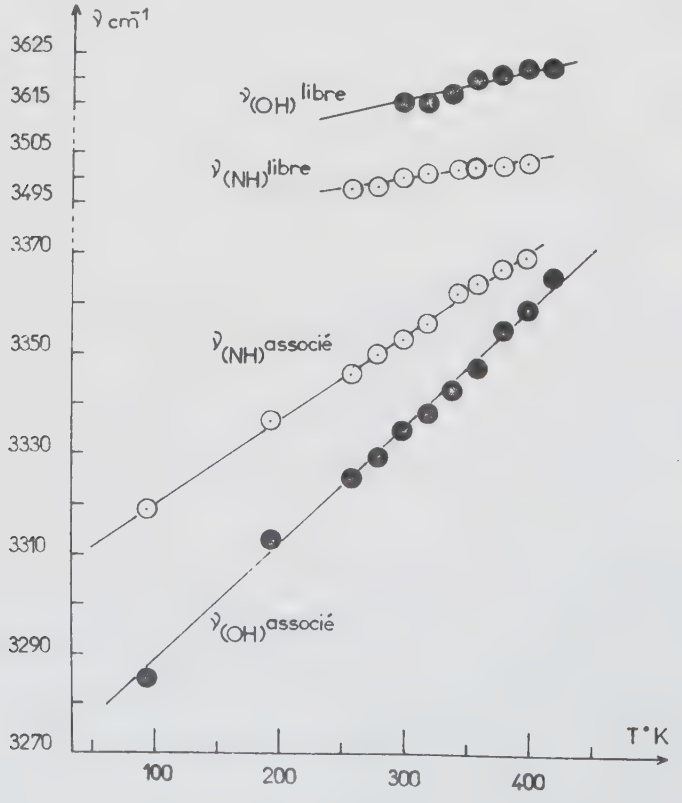


Fig. 16 : Influence de la température sur les fréquences de vibration de valence "libres" et "associées" du phénol et du pyrrole en solution dans l'oxyde de butyle à environ 0, 1 M/l.

I. 5. 2 - MODIFICATIONS DU PROFIL DU MASSIF D'ABSORPTION ν^c(ClH) LORS DU PASSAGE A L'ETAT CONDENSE.

1) Influence de l'environnement

On constate que le profil du massif ν^c(ClH) du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ en solution dans des solvants non ou peu polaires est continu et pratiquement symétrique (fig. 14, tableau V). La largeur à la demi-intensité a presque doublé par rapport à l'état gazeux.

En phase liquide, les rotations du complexe sont en grande partie inhibées, ce sont donc les mouvements thermiques qui entraîneraient des fluctuations de la distance $R_{(XY)}$. On peut imaginer qu'à un instant donné il existe dans le liquide un grand nombre de complexes caractérisés par des distances et des angles différents et qu'il en résulte une distribution des fréquences ν^c(XH) et un élargissement tel que les sous-bandes observées en phase gazeuse se confondent dans un profil continu.

On note d'autre part que la largeur de la bande est d'autant plus importante que le solvant est plus polarisable ou plus polaire, c'est-à-dire que le potentiel d'interaction W est plus fort.

Lorsque l'on passe de l'état liquide à l'état solide on attend des modifications spectrales importantes. Ainsi en matrice à 20°K, les mouvements thermiques de l'ensemble des molécules sont fortement diminués. D'autre part, seules les combinaisons positives du type $|0, 0\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$ et $|0, 0\rangle \rightarrow |1, 1\rangle$ conservent une intensité appréciable.

Le massif ν^c(ClH) ne devrait donc comporter que deux bandes relativement fines, distantes d'environ 100 cm^{-1}. Or, nous avons observé dans toutes les matrices une seule bande large au profil symétrique et continu, assez analogue à celui précédemment observé en solution.

Nous pensons que ce résultat ne peut s'expliquer à nouveau que par la présence d'un désordre conformationnel des complexes inclus dans la matrice. Alors qu'en solution ce désordre était "dynamique", il est dans ce cas "statique" et il résulte de la diversité des sites occupés par le complexe dans la matrice.

Cette interprétation est cohérente avec le résultat que nous avons obtenu par solidification d'une solution du complexe dans SF_6. Le solide ainsi formé est en effet mieux organisé que celui que l'on obtient en piégeant un

mélange gazeux sur une face froide. Il s'ensuit que le massif d'absorption $\nu^c(XH)$ est beaucoup moins large (200 cm^{-1} contre 350 cm^{-1}) et que l'on peut même distinguer un reste de structure dans le profil (fig. 14).

Certains travaux antérieurs ont effectivement montré que lorsque les associations se produisent dans un cristal bien ordonné à basse température, on finit par obtenir des bandes $\nu^c(XH)$ très fines (65, 75, 102, 103).

2) Influence de la température

Sur les figures 17 et 18 nous avons représenté les variations de la largeur à la demi-intensité des bandes $\nu^c(XH)$ de divers complexes en solution, en fonction de la température.

On observe lors du refroidissement, un retrécissement important des bandes qui semble conduire, en phase solide, vers une "largeur résiduelle" dont la valeur est environ deux fois plus faible que celle observée à 25°C.

Pour expliquer cette évolution spectrale, il faut sans doute tenir compte de plusieurs effets :

a) Disparition progressive des combinaisons négatives et des bandes chaudes par suite du dépeuplement des niveaux excités des vibrations intermoléculaires νi du complexe ;

b) Modifications des courbes d'énergie potentielle du système XH...Y, caractérisées en particulier par un raccourcissement de la distance $R_{(XY)}$ et une diminution de l'anharmonicité des vibrations $\nu(H...Y)$ et $\nu^c(XH)$.

L'influence de la distribution thermique de la distance $R_{(XY)}$ a été récemment évaluée par Hadzi et coll. (7) tandis que des modifications de l'anharmonité avec la température ont été signalées par Sandorfy et coll. (6).

c) Diminution du désordre du milieu environnant qui se traduit dans le potentiel d'interaction W par une distribution plus restreinte des distances et des orientations entre le complexe et les molécules environnantes

Signalons toutefois qu'à très basse température (fig. 14) en phase solide, les systèmes que nous avons étudiés présentent encore un massif $\nu^c(XH)$ relativement large. Le contraste avec la faible largeur observée pour certains vibrateurs XH dilués dans des cristaux isotopiques bien ordonnés montre que pour nos systèmes, la "largeur résiduelle" résulte d'un "désordre résiduel" important du milieu condensé environnant.

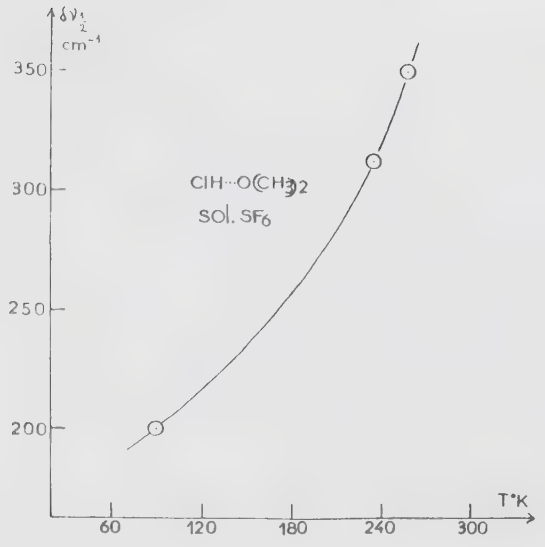


Fig. 17 : Influence de la température sur la largeur à la demi-intensité de la bande d'absorption ν^c(ClH) du complexe ClH...O(CH$_3$)$_2$ en solution dans SF$_6$. (Le mélange comporte environ 10^{-2} M/l de ClH et de O(CH$_3$)$_2$).

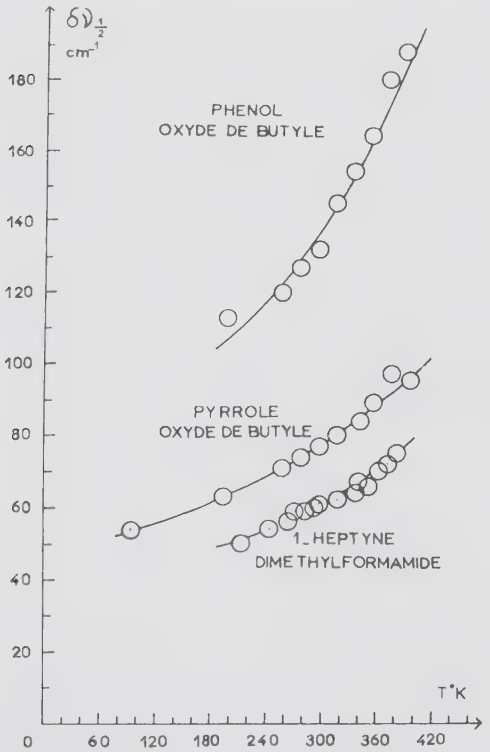


Fig. 18 : Influence de la température sur la largeur à la demi-intensité des bandes d'absorption ν^c(XH) de divers complexes par liaison hydrogène. Le phénol (0, 1 M/l et le pyrrole (0, 1 M/l) sont dilués dans l'oxyde de butyle, et l'heptyne (0, 4 M/l) dans la diméthylformamide de façon à éviter l'auto-association de ces acides.

RESUME

Le passage de l'état gazeux à l'état condensé entraîne pour un complexe XH... Y de force moyenne des modifications notables de la fréquence et du profil du massif d'absorption $\nu^{C}(XH)$. Ce fait indique l'existence d'un potentiel d'interaction important W entre le complexe et son environnement.

L'abaissement progressif de la fréquence $\nu^{C}(XH)$ et l'élargissement correspondant du massif d'absorption dans des solvants de polarisabilité et de polarité croissante illustre le rôle des forces électrostatiques et de polarisation. D'autre part, le comportement de la fréquence $\nu^{C}(XH)$ dans des matrices de gaz inerte de taille différente met en évidence celui des forces répulsives.

Lors du refroidissement d'une solution du complexe XH... Y on assiste à un retrécissement important du massif d'absorption $\nu^{C}(XH)$ et à un abaissement de sa fréquence. Cette évolution, en contraste avec la faible variation de fréquence et de largeur de $\nu(XH)$ libre illustre une forte dépendance du potentiel d'interaction W avec la température. Divers résultats expérimentaux nous ont permis de montrer effectivement que l'importance de la perturbation de la fréquence $\nu^{C}(XH)$ dépend de la nature des molécules environnantes, de leur distance et de leur orientation par rapport au complexe et des propriétés intrinsèques de ce dernier telles que sa distance $R_{(XY)}$ et son moment dipolaire.

En ce qui concerne la largeur de ces bandes en phase condensée, nous avons pu illustrer le rôle très important que joue le désordre du milieu dans l'étalement de la fréquence $\nu^{C}(XH)$.

DEUXIEME PARTIE

COMPLEXES MULTIMOLECULAIRES ET PROTONATION DANS LES MELANGES LIQUIDES ET SOLIDES D'HALOGENURE D'HYDROGENE ET D'ETHER DIMETHYLIQUE

INTRODUCTION

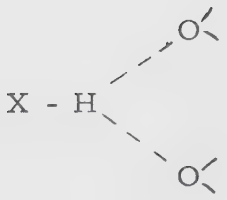
L'étude successive des mélanges d'halogénure d'hydrogène XH et de base organique Y à l'état gazeux sous de faibles pressions, puis très dilués dans un solvant peu polaire ou dans une matrice solide de gaz inerte a permis d'analyser les propriétés du complexe XH...Y "isolé", puis les modifications de ces propriétés lorsque le complexe XH...Y est soumis aux effets des molécules environnantes en phase condensée : dans ce dernier cas, nous avons vu que le potentiel d'interaction entre le complexe et l'environnement est d'autant plus fort que le solvant est plus polarisable ou plus polaire et que la température est plus basse.

On peut facilement imaginer des perturbations encore plus fortes dans les mélanges binaires d'halogénure d'hydrogène et d'éther liquides ou solides. En effet, le complexe XH... Y étant alors environné de molécules d'acide XH ou de base Y, des interactions spécifiques peuvent apparaître et entraîner la formation de divers types de complexes multimoléculaires (60). Il est même concevable que dans des milieux de constante diélectrique élevée à basse température, il y ait protonation de l'éther (86).

Diverses structures peuvent a priori être envisagées.

1) Complexes par liaison hydrogène

A partir du complexe XH...Y de stœchiométrie 1 : 1 on peut tout d'abord supposer que si l'environnement est constitué principalement de molécules d'éther, il pourra se former un complexe à hydrogène bifide :

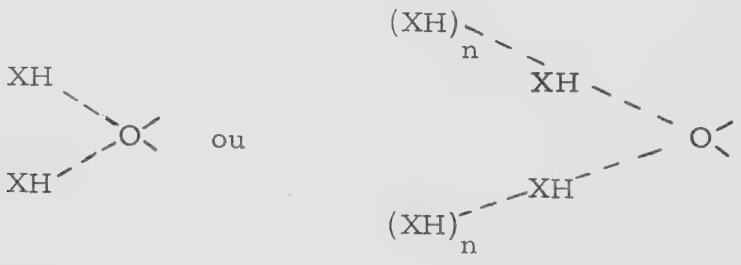


Cette forme d'interaction a en effet déjà été clairement mise en évidence par diffraction des rayons X pour d'autres systèmes (39, 45, 53, 85).

Par contre, si le couple XH... Y n'est entouré que de molécules d'acide, on attend la formation de complexes en chaîne :

En effet, bien que ClH, BrH et IH aient beaucoup moins tendance à s'autoassocier que FH, on sait qu'il existe à basse température des interactions suffisantes entre ces acides pour qu'ils constituent des associations en chaîne (22, 69).

Enfin, l'oxygène de l'éther comportant deux doublets libres, il faut aussi envisager la possibilité de "complexes géminés" (127)



2) Protonation

La formation de complexes multimoléculaires entraîne des transferts de basicité et d'acidité importants, dans le complexe 1 : 1 initial (32, 60). Ainsi, la fixation d'une molécule d'acide XH sur l'halogène du complexe 1 : 1 augmentera l'acidité de l'hydrogène lié à l'éther. Le transfert d'acidité sera, en outre, accentué par un abaissement de la température. Ces phénomènes conduisent finalement à un renforcement de la liaison hydrogène terminale Cl-H --- O et donc à une diminution de la distance R(Cl-O) et à un allongement de la distance r(Cl-H) : on passe ainsi progressivement à une structure dans laquelle le proton a été transféré à la base.

L'hypothèse de la protonation est également cohérente avec les nombreux résultats obtenus en chimie organique lors de l'étude de mélanges $O(CH_3)_2$, HX, MX_n où M est un métal tel que Sb, Fe, Al etc... (71, 104), ou simplement lors de l'étude de mélanges binaires $(CH_3)_2O$, HX à basse température (82) : on observe en effet la formation de composés définis de stœchiométrie variable selon les concentrations initiales des réactifs. Nous avons porté sur le tableau VI les températures de fusion et d'ébullition de quelques uns d'entre eux. On constate qu'elles sont beaucoup plus élevées que celles des espèces XH et $O(CH_3)_2$ libres. D'autre part, la conductivité de ces composés en phase liquide (82) ou en solution dans SO_2 (71) s'avère également beaucoup plus élevée que celle des espèces libres.

TABLEAU VI - Températures d'ébullition et de fusion des halogénures d'hydrogène, de l'éther diméthylique et des composés définis qu'ils forment avec un acide de Lewis ou entre eux.

	t_{Eb} °C	t_F °C
ClH (a)	- 84, 9	- 114, 8
BrH (a)	- 67, 0	- 88, 5
IH (a)	- 35, 4	- 50, 8
$O(CH_3)_2$ (a)	- 24, 9	- 138
$(CH_3)_2OH^+SbCl_6^-$ (b)		70 *
$2(CH_3)_2OH^+SbCl_6^-$ (b)		85 *
$(CH_3)_2O$, HCl	- 12 (c)	- 96 (d)
$3(CH_3)_2O$, HCl (?)		- 102 (d)
$(CH_3)_2O$, HBr	3 à 5 (e)	- 13 (d)
$(CH_3)_2O$, HI		- 22 (d)

* : composé solide à température ambiante, se décompose avant la fusion. (a) : Handbook of Chemistry and Physics, (b) : réf. (71), (c) : réf. (83), (d) : réf. (82), (e) : A. T. GLADISHEV et YA. K. SYRKIN, Chem. Abstracts 1939, 33, 1578.

Si les remarques et les résultats précédents militent en faveur du transfert du proton en phase solide à basse température, il faut remarquer qu'ils ne constituent en aucun cas une preuve directe et irréfutable de ce phénomène. Quant aux études spectroscopiques antérieures (47, 106, 123), nous verrons plus loin qu'elles conduisent à des conclusions contradictoires.

Par ailleurs, si certains complexes multimoléculaires que nous avons envisagés ci-dessus ont été mis en évidence dans les mélanges de FH et d'éther (32 à 35), ils n'ont jamais été clairement observés avec ClH, BrH ou I H en présence de la même base.

C'est pourquoi nous avons entrepris une analyse systématique des mélanges binaires de ClH, BrH ou IH avec $O(CH_3)_2$ liquides et solides. Nous avons ensuite utilisé une méthode d'analyse nouvelle qui consiste à introduire XH et Y dans une matrice solide de gaz inerte et à provoquer successivement les divers modes d'association grâce à des effets de dilution et de recuit.

Cette seconde partie comporte la présentation de nos principaux résultats, puis une discussion générale sur l'influence de l'environnement sur la force d'une liaison hydrogène et sur la protonation.

CHAPITRE 1

INTERACTIONS DES HALOGENURES D'HYDROGENE AVEC L'ETHER DIMETHYLIQUE EN PHASE LIQUIDE ET SOLIDE

Les spectres des mélanges liquides d'halogénure d'hydrogène et d'éther n'ont fait l'objet que de deux études partielles : Vidale et Taylor (123) ont analysé par diffusion Raman les perturbations des vibrations de squelette COC de l'éther entre 273 et 173 °K. Ils attribuent l'apparition successive de trois séries de vibrations perturbées du groupe COC pour des concentrations relatives de XH et d'éther respectivement voisines de 1 : 1, 3 : 1 et 4 : 1, à l'existence de trois types d'association : XH, $O(CH_3)_2$, 3XH, $O(CH_3)_2$ et 4XH, $O(CH_3)_2$. L'analyse comparée des spectres relatifs à ClH ou ClD les conduit en outre à penser que la première forme est un complexe par liaison hydrogène XH...$O(CH_3)_2$ alors que les deux suivantes sont des sels d'oxonium. Ces auteurs ont également remarqué des modifications importantes du profil et de la fréquence des absorptions situées dans la région 1800-2600 cm^{-1}, sans toutefois les expliquer.

Cette région spectrale a fait l'objet d'une analyse plus récente par spectroscopie infrarouge : une bande d'absorption très large et dissymétrique a été observée avec tous les halogénures d'hydrogène. L'existence de deux minimums dans la fonction potentiel du complexe 1 : 1, correspondant aux deux formes $\rangle O...HX$ et $\rangle O^{+}-H...X^{-}$, a été envisagée (47).

En phase solide, à notre connaissance, une seule étude par spectroscopie infrarouge des interactions halogénure d'hydrogène-éther diméthylique a été effectuée antérieurement par Seel et Sheppard (106). Ces auteurs

écartent la possibilité d'un transfert du proton et concluent à l'existence du seul complexe par liaison hydrogène XH. . . O< , ce qui est en contradiction avec les études précédentes en phase liquide.

Nous avons donc repris l'examen par spectroscopie infrarouge et Raman des systèmes binaires halogénure d'hydrogène-éther à diverses températures en phase liquide et solide. Nous avons attaché une importance particulière aux conditions expérimentales car il nous est apparu que les interprétations contradictoires proposées antérieurement proviennent essentiellement d'études trop partielles effectuées dans des conditions très différentes.

RESULTATS

1) Phase liquide

Les spectres des mélanges de ClH, ClD et BrH avec $O(CH_3)_2$ en phase liquide, obtenus pour des concentrations variables d'acide et d'éther et à diverses températures entre 298 °K et la solidification sont représentés sur les figures 19, 20, 21 et 22.

Signalons toutefois que ces mélanges liquides présentent l'inconvénient d'être assez peu stables par suite de la scission de l'éther (25, 104) :

$$XH + O(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3X + CH_3OH$$

Avec IH cette réaction est presque instantanée à la température ambiante, c'est ce qui explique que nous n'avons pu obtenir les spectres du mélange liquide comportant cet acide.

Avec BrH, la réaction est plus lente mais semble catalysée par les métaux : en effet seul le spectre Raman du mélange BrH, $O(CH_3)_2$ contenu dans un tube de verre a pu être enregistré tandis que le même mélange dans la cuve métallique utilisée dans l'infrarouge (cf. partie expérimentale) se décompose immédiatement.

Enfin, avec ClH, la scission ne se produit qu'au bout de plusieurs heures, ce qui a permis d'enregistrer les spectres Raman et infrarouges.

2) Phase solide

Pour obtenir les mélanges XH, $O(CH_3)_2$ solides, plusieurs méthodes sont envisageables :

a) La plus satisfaisante consiste à solidifier les mélanges liquides précédents par refroidissement. Cependant, en raison de la réaction de scission signalée plus haut, il n'est pas possible d'obtenir les spectres infrarouges des mélanges comportant BrH ou IH.

b) La méthode des gaz piégés, bien qu'elle soit plus difficile à utiliser, permet par contre d'étudier toute la série des halogénures d'hydrogène : elle consiste en effet à piéger sur une face refroidie au préalable les composés XH et $O(CH_3)_2$ gazeux. Dans la phase solide ainsi obtenue à basse température la scission de l'éther est stoppée.

Seel et Sheppard (106) ont opéré principalement en piégeant des couches successives d'acide et d'éther, puis en effectuant un recuit de façon à ce que les diverses couches se mélangent. Cependant, un tel procédé présente de gros inconvénients : il est impossible en effet de connaître les proportions relatives d'acide et d'éther et d'autre part, le recuit de l'échantillon sous vide ne peut être effectué que dans une plage de température trop faible pour que le mélange soit homogénéisé.

Nous avons donc préféré piéger directement sur la face froide les gaz XH et $O(CH_3)_2$ mélangés au préalable. On obtient alors un état métastable "préactionnel" qui par recuit, conduit à un état stable et définitif comme en témoigne dans le cas des mélanges avec ClH et ClD la similitude du spectre final et de son homologue obtenu par solidification du liquide de même composition.

Nous avons représenté sur les figures 23 et 24 les spectres infrarouges de ces gaz piégés avant et après recuit.

DISCUSSION

Conformément aux prévisions formulées plus haut, on constate des modifications importantes des profils spectraux suivant les proportions du mélange et la température. Deux types d'évolution principaux se dégagent de ces résultats, correspondant au cas où le mélange est riche en éther ou riche en acide.

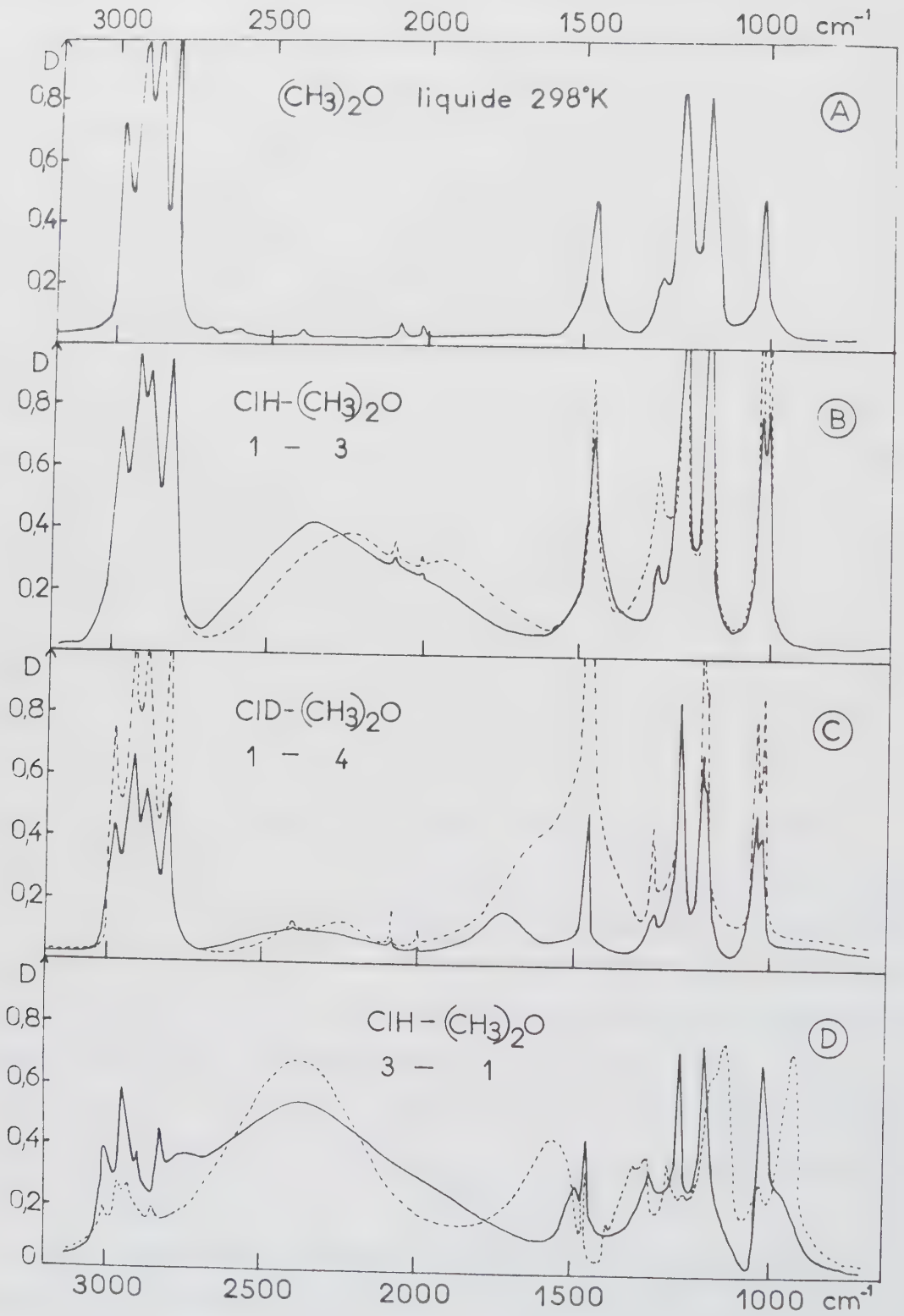


Fig. 19 : Spectres infrarouges de mélanges liquides de chlorure d'hydrogène ou de deutérium avec l'éther diméthylique à 298 °K (——) et à 80 °K (- - -).

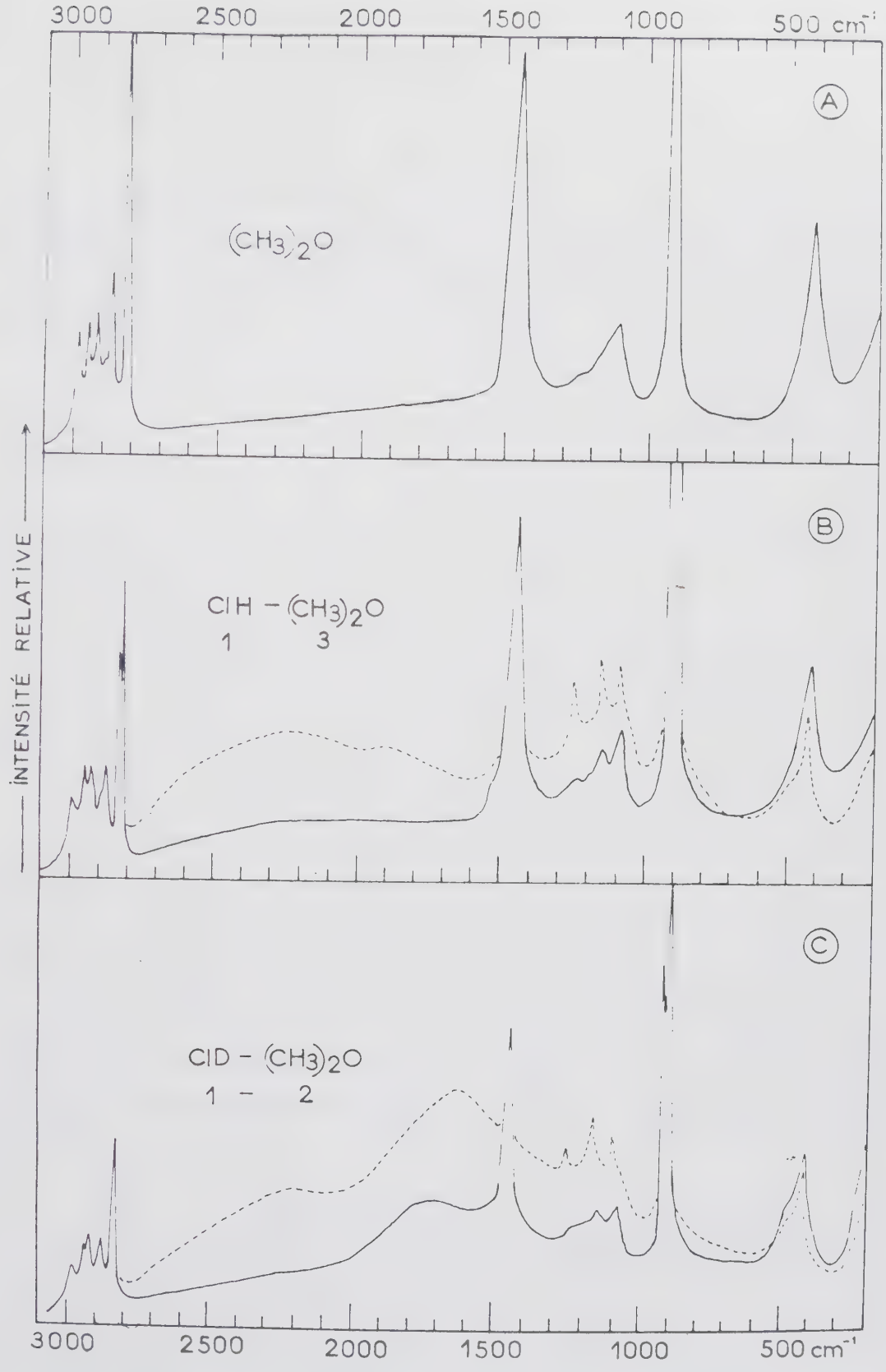


Fig. 20 : Spectres Raman de mélanges liquides de chlorure d'hydrogène ou de deutérium avec l'éther diméthylique à 298 °K (——) et à 80 °K (- - -).

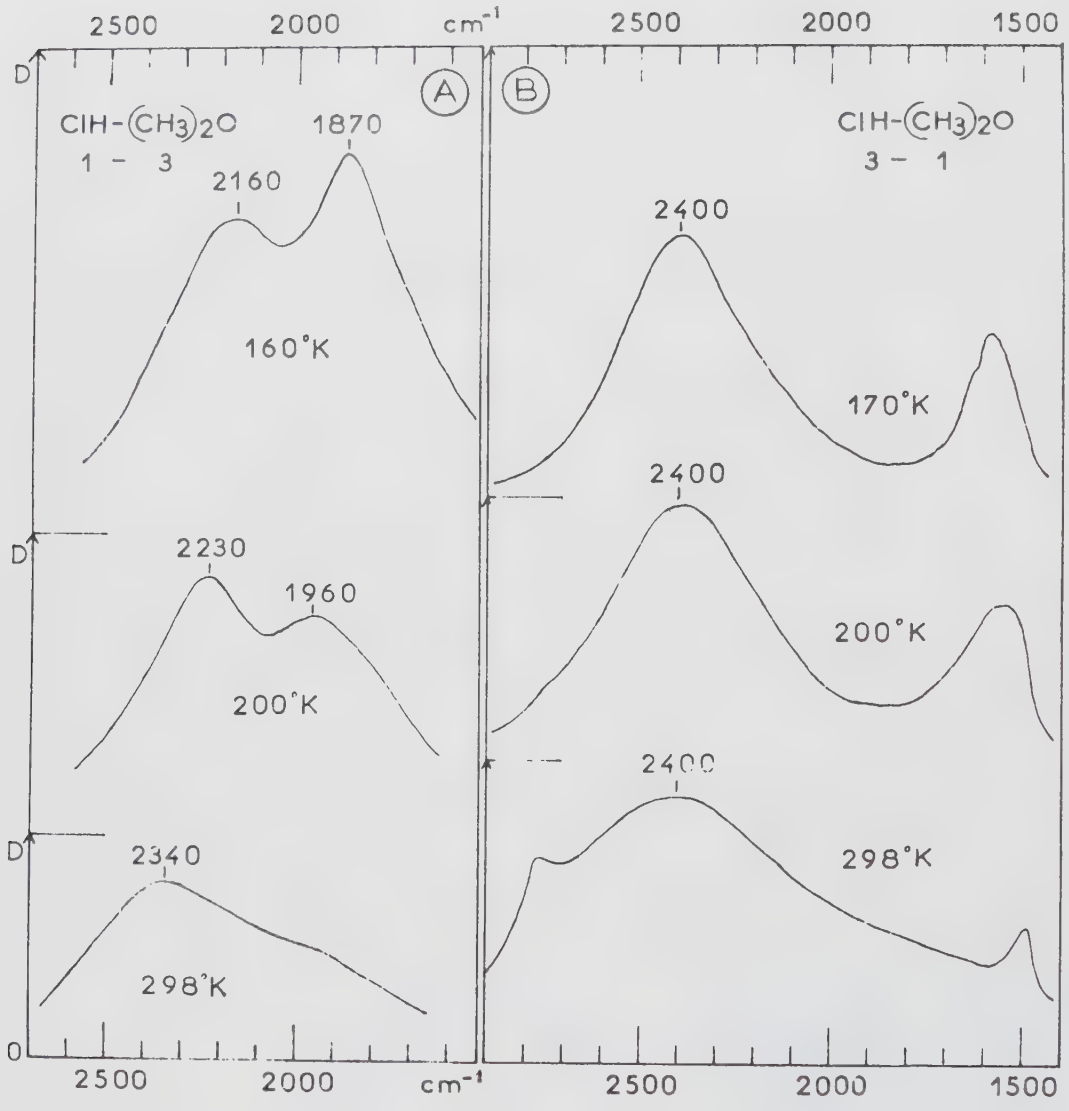


Fig. 21 : Influence de la température sur les spectres infrarouges de mélanges liquides de chlorure d'hydrogène et d'éther diméthylique dans la région de la vibration ν^{c}(ClH) ; A : mélange riche en éther ; B : mélange riche en acide.

II. 1. 1 - MELANGES RICHES EN ETHER

1) Phase liquide

A température ambiante, on observe, sur les spectres infrarouges et Raman des mélanges liquides comportant des proportions d'éther supérieures ou égales à celles de ClH, un massif très large caractérisé par un maximum principal situé vers 2340 cm^{-1} et par un sous-maximum situé entre 2000 et 1900 cm^{-1}. (fig. 19B et 20 B).

Lorsque l'on abaisse la température, la fréquence de ces bandes diminue fortement et leur intensité relative est profondément modifiée (fig.21A) : ainsi, entre 298°K et la température de solidification, la fréquence de la première bande se déplace de 2340 à 2050 cm^{-1} et son intensité décroît régulièrement par rapport à celle de la deuxième bande qui devient prédominante au-dessous de 180°K.

La même évolution a été observée sur le spectre Raman (123).

Quelles sont les hypothèses qui peuvent être envisagées pour expliquer ces profils spectraux ?

a) Combinaisons de ν^c(ClH) avec ν(H...O)

Les sous-bandes dans le massif précédent rappellent celles correspondant aux combinaisons du type $\nu^c(ClH) + n\,\nu(H...O) - m\,\nu(H...O)$ du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ gazeux. Cependant, une telle hypothèse ne peut pas être retenue car ces sous-bandes ne sont pas présentes pour le complexe $ClH...O(CH_3)_2$ dilué dans divers solvants (cf. chapitre 5). D'autre part, l'espacement observé ici entre les deux bandes ($\sim$ 300 cm^{-1}) et l'effet de la température sont beaucoup trop importants pour être compatibles avec la présence de combinaisons.

b) Harmoniques

Si l'on attribue la première bande à ν^c(ClH) du complexe 1 : 1, on pourrait envisager, comme dans le cas du phénol associé à des bases fortes (52), la présence d'une harmonique telle que $2\,\delta^c$(ClH) pour expliquer la deuxième bande située entre 1800 et 2000 cm^{-1}. Cependant, s'il est logique d'observer un abaissement de fréquence important pour ν^c(ClH) lors du

refroidissement, on attendrait l'évolution inverse pour $2\delta^{c}(ClH)$.

En outre, cela supposerait que la vibration fondamentale $\delta^{c}(ClH)$ serait située entre 900 et 1000 cm^{-1}, ce qui nous paraît être une position trop élevée (cf. fig. 3).

c) Double puits de potentiel pour le proton

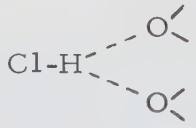
Nous avons déjà signalé l'hypothèse selon laquelle les deux bandes observées proviendraient respectivement des formes Cl-H...O< et $Cl^{-}...H-{}^{+}O<$ (47) ou encore $(ClH)_{n}Cl^{-}...H-{}^{+}O<$ (123).

Toutefois, dans cette hypothèse, la fréquence de la bande $\nu^{c}(OH^{+})$ devrait augmenter quand on passe de ClH à BrH puis à IH (3, 30, 42). Expérimentalement, on observe au contraire un déplacement de l'ensemble du massif vers les basses fréquences, comme on le prévoit pour une simple liaison hydrogène X-H...O< .

d) Complexes multimoléculaires

Lorsqu'on passe de la phase gazeuse à diverses solutions, la fréquence de la vibration $\nu^{c}(ClH)$ du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ décroît régulièrement de 2500 à 2400 cm^{-1} environ. Il est donc tout à fait plausible que, dans les mélanges binaires de ClH et d'éther, la première bande à 2340 cm^{-1} provienne de cette même vibration $\nu^{c}(ClH)$ du complexe 1:1.

Par contre, la deuxième bande située vers 2000 cm^{-1}, qui s'intensifie beaucoup lors du refroidissement, doit provenir d'un vibrateur ClH fortement associé dans un complexe multimoléculaire. Le fait que l'on n'observe cette bande que dans des mélanges riches en éther serait en faveur de la présence d'un complexe par liaison hydrogène bifide :



La perturbation subie par l'acide dans ce complexe est suffisamment forte pour que l'on puisse situer sa vibration $\nu^{c}(ClH)$ vers 2000 cm^{-1}.

Nous présenterons plus loin une confirmation de cette attribution grâce à un effet de concentration en matrice, mais d'ores

et déjà, nous allons voir que les spectres obtenus lors de la solidification sont tout à fait compatibles avec la présence d'un complexe bifide en phase liquide.

2) Phase solide

a) Phase solide métastable

Par piégeage d'un mélange gazeux HX, $O(CH_3)_2$ riche en éther sur une face refroidie à 80°K, on obtient avec tous les acides des spectres pratiquement identiques qui ne comportent plus d'absorption dans la région 1700-2300 cm^{-1} mais un massif large et accidenté entre 700 et 1700 cm^{-1} (Fig. 23). Ce type de profil spectral a déjà été souvent observé pour des liaisons hydrogène fortes du type O-H...O (30, 51, 52) et d'autre part, nous avons également observé le même type de spectre pour le composé défini $[O - {}^{+}H...O]\ SbCl_6^-$. Nous pensons donc qu'il s'est formé en phase solide le sel d'oxonium $[O - \overset{+}{H}...O]\ X^-$ dans lequel l'anion et le cation ne sont que très faiblement liés.

b) Phase solide stable

Un recuit de ces gaz piégés jusqu'à 100-110°K provoque un rétrécissement de la plupart des absorptions qui constituent le massif et on se rapproche alors du spectre du mélange solide de même composition obtenu, dans le cas de ClH et ClD par refroidissement du liquide. Ces nouveaux spectres présentent, outre des bandes attribuables aux vibrations de squelette de l'éther complexé vers 880 et 1070 cm^{-1}, des absorptions caractéristiques vers 750 et 1200-1300 cm^{-1} que nous serions tentés d'attribuer par analogie avec un travail récent de A. Novak et coll. sur les acitates acides de sodium (J. Chim. Phys., à paraître), respectivement aux vibrations ν(OH) et γ(OH) de la liaison hydrogène O-H-O dans laquelle le proton occupe un seul puits de potentiel symétrique entre les oxygènes. La présence de nombreuses absorptions de l'éther dans cette région ne nous permet pas pour le moment d'effectuer une analyse plus précise mais nous pensons que des études ultérieures du composé deutérié pur doivent nous permettre de confirmer cette interprétation.

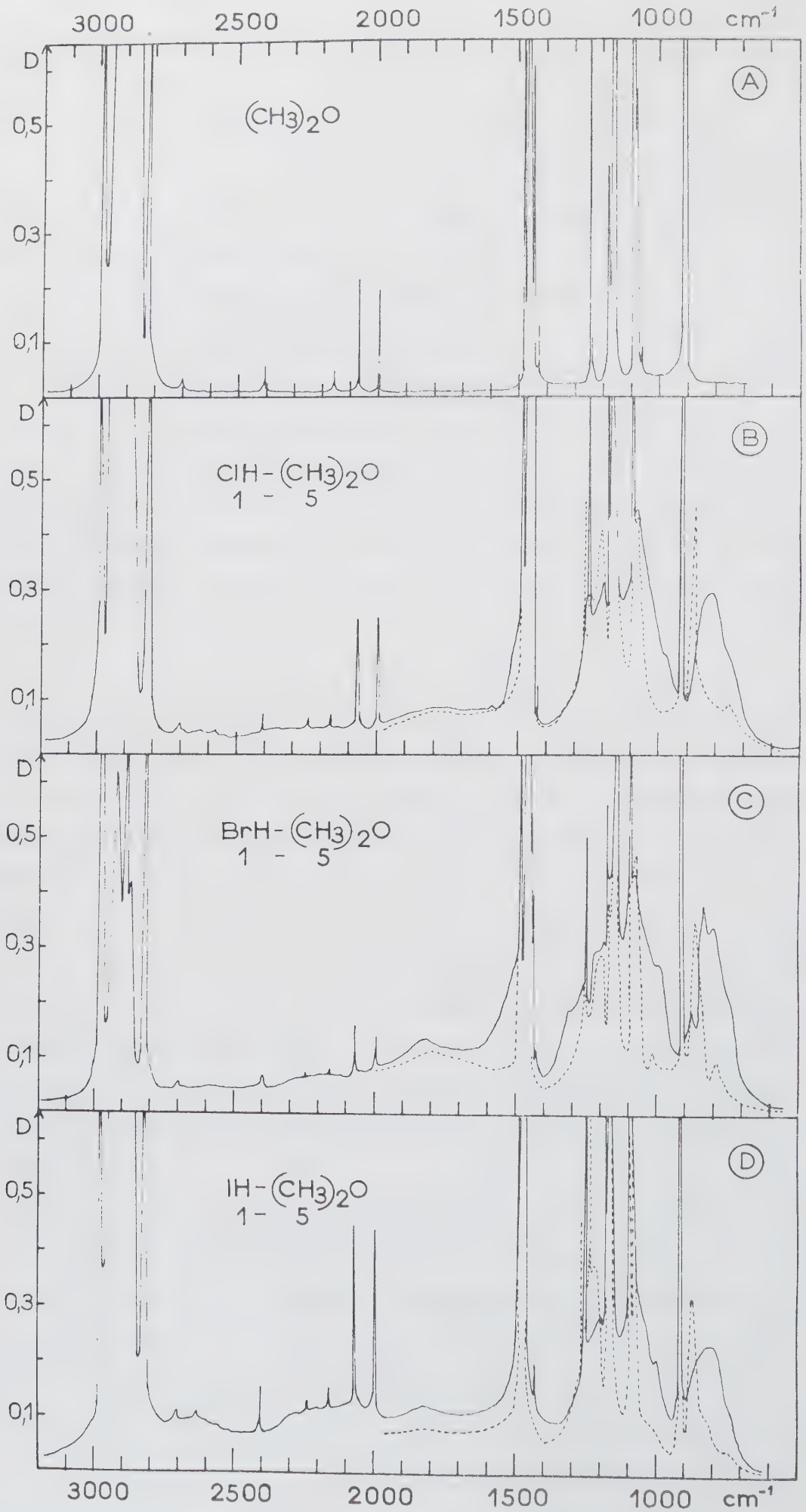


Fig. 23 : Spectres infrarouges de mélanges gazeux d'halogénure d'hydrogène et d'éther diméthylique riches en éther, piégés à 80°K (——) et recuits à 110°K (- - -).

II. 1. 2 - MELANGES RICHES EN ACIDE

1) Phase liquide

A température ambiante, les mélanges liquides riches en ClH présentent une bande large au profil relativement symétrique, située vers 2400 cm^{-1} en infrarouge et 2500 cm^{-1} en Raman (fig. 19D et 22 A). On note aussi la présence vers 2780cm^{-1} d'une absorption due à ClH liquide. Lors du refroidissement, cette dernière bande disparaît, ce qui signifie que les molécules de ClH disponibles se sont associées au complexe 1:1 déjà formé. Le reste du spectre est également très modifié : en particulier, on note une absorption infrarouge assez intense entre 1500 et 1700 cm^{-1} et une série de bandes relativement larges et intenses dans la région des vibrations du squelette COC de l'éther. Nous pensons que ces évolutions spectrales traduisent la formation d'un complexe du type $(ClH)_n Cl^- \ldots H^+ - O\!<$.

Plusieurs indices vont dans le sens de cette hypothèse. Tout d'abord, nous avons remarqué que l'absorption infrarouge de haute fréquence (fig.21B) s'affine et ne se déplace presque pas avec la température. A 200°K, elle est encore située à 2400 cm^{-1}, c'est-à-dire à une fréquence plus élevée que la bande ν^c(ClH) du complexe 1:1 dans les mélanges riches en éther. Il est donc plus logique de l'attribuer à $\nu(OH^+)$ de l'espèce protonée qu'à ν^c(ClH) de l'acide lié à l'éther dans le complexe $(ClH)_n \ldots ClH \ldots O\!<$ puisque la fréquence de cette dernière vibration est plutôt attendue au-dessous de 2200 cm^{-1}. L'hypothèse de l'apparition de la forme protonée $(CH_3)_2OH^+$ est aussi consolidée par l'apparition vers 1560 cm^{-1} d'une absorption attribuable à la vibration de déformation $\delta(OH^+)$. On sait, en effet, que pour d'autres sels d'oxonium, cette vibration $\delta(OH^+)$ est effectivement située dans cette région spectrale (42). Avec ClD, elle disparaît au profit d'une bande fine située vers 1250 cm^{-1} que nous attribuons à $\delta(OD^+)$.

Enfin, les bouleversements importants qui interviennent dans la région de vibrations ν_a et ν_s(COC) semblent indiquer la présence de la vibration de déformation $\gamma(OH^+)$ couplée avec les vibrations de squelette de l'éther. On peut constater par exemple que la bande large

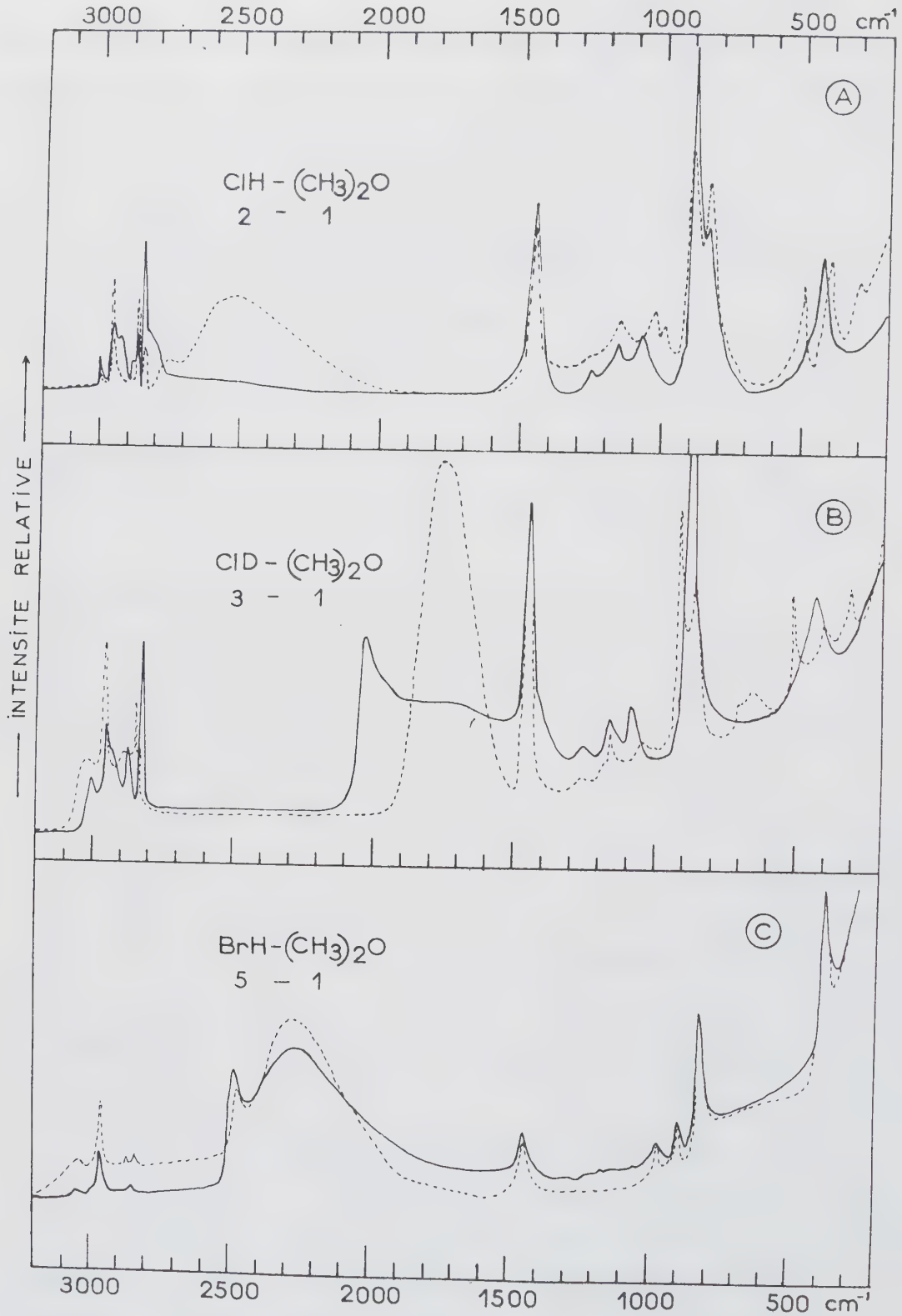


Fig. 22 : Spectres Raman de mélanges liquides de ClH, ClD ou BrH avec $O(CH_3)_2$ à 298°K (——) et à 80°K (- - -).

et intense située à 800 cm^{-1} avec ClH est abaissée jusqu'à 630 cm^{-1} avec ClD. Cette attribution présente beaucoup de similitudes avec celle d'une molécule semblable : la diméthylamine $(CH_3)_2NH$ comme le montre le tableau suivant.

		McKEAN et coll. (26)	ZERBI et coll. (38)	NOS RESULTATS
$(CH_3)_2NH$	GAZ	$\delta(NH) = 1486$ $\gamma(NH) = 735$	1441 (38%)* 735 (81%)*	
	CRISTAL	$\delta(NH) = 1525$ $\gamma(NH) = 881$		
$(CH_3)_2OH^+$	LIQUIDE 200°K			$\delta(OH) = 1560$ $\gamma(OH) = 800$
$(CH_3)_2ND$	GAZ	$\delta(ND) = 1245$ $\gamma(ND) = 587$	1245 (23%)* 946 (50%)*	
	CRISTAL	$\delta(ND) = 1253$ $\gamma(ND) = 732$		
$(CH_3)_2OD^+$	LIQUIDE 200°K			$\delta(OD) = 1250$ $\gamma(OD) = 630$

* Pourcentage d'énergie potentielle associée à la coordonnée $\delta(XH)$ ou $\gamma(XH)$.

On peut remarquer que le calcul de champs de force de Dellepiane et Zerbi (38) met en évidence des couplages importants entre les mouvements $\delta(XH)$ et $\gamma(XH)$ et les vibrations de squelette de la diméthylamine.

Ces couplages doivent exister également pour l'ion $(CH_3)_2OH^+$ et rendent très difficile l'analyse des vibrations de squelette de l'éther protoné. Nous nous sommes donc limités à la vibration ν_s (COC) qui donne lieu à une raie de diffusion Raman assez intense (tableau VII).

Par contre, il est bien connu que le groupe OH, par suite de sa faible polarisabilité, n'est caractérisé en Raman que par des raies de diffusion de très faible intensité. C'est ce qui explique que les spectres Raman des mélanges liquides précédents (fig. 22) ne comportent pas les absorptions attribuées à $\nu(OH^+)$, $\delta(OH^+)$, $\gamma(OH^+)$, mais permettent par contre d'observer les vibrations de la chaîne $(XH)_n X^-$ (tableau VII).

2) Phase solide

a) Phase solide métastable

Les spectres infrarouges obtenus par piégeage du mélange gazeux sur une face froide présentent des différences importantes avec les spectres des mélanges liquides que nous venons de discuter. Tout d'abord, on note (fig. 24) à 2750, 2460, 2130 et 2000 cm^{-1} respectivement pour les mélanges de ClH, BrH, IH et ClD avec $O(CH_3)_2$ des bandes fines qui peuvent être attribuées sans ambiguité à la vibration $\nu(XH)$ de ces hydracides soli- en excès (22, 69). Ces bandes fines sont toutes accompagnées par des absorptions larges et intenses centrées respectivement à 2530, 2240, 1970 et 1850 cm^{-1}, attribuées par Seel et Sheppard (106) aux vibrations $\nu^c(XH)$ des divers complexes 1:1 $XH...O(CH_3)_2$. Leur fréquence semble cependant trop élevée pour répondre à une telle attribution : ainsi, dans le mélange solide comportant ClH, à 80° K, $\nu^c(ClH)$ serait pratiquement à la même fréquence qu'en phase gazeuse.

Il n'est pas possible non plus d'attribuer ces bandes aux vibrations $\nu(OH^+)$ ou $\nu(OD^+)$ de l'espèce protonée. En effet, l'analyse des spectres des mêmes mélanges liquides à basse température nous a permis de situer $\nu(OH^+)...Cl^-$ à 2400 cm^{-1} et il est peu probable qu'un abaissement de température supplémentaire fasse remonter cette fréquence jusqu'à 2530 cm^{-1}. En outre, comme le signalent Seel et Sheppard (106), le fait que cette bande se déplace vers les basses fréquences lorsqu'on substitue ClH par BrH ou IH infirme l'hypothèse de la protonation et suggère la présence d'interactions par liaison hydrogène.

Après l'analyse précédente, il ne reste donc qu'une interprétation possible, celle de la présence de complexes multimoléculaires du

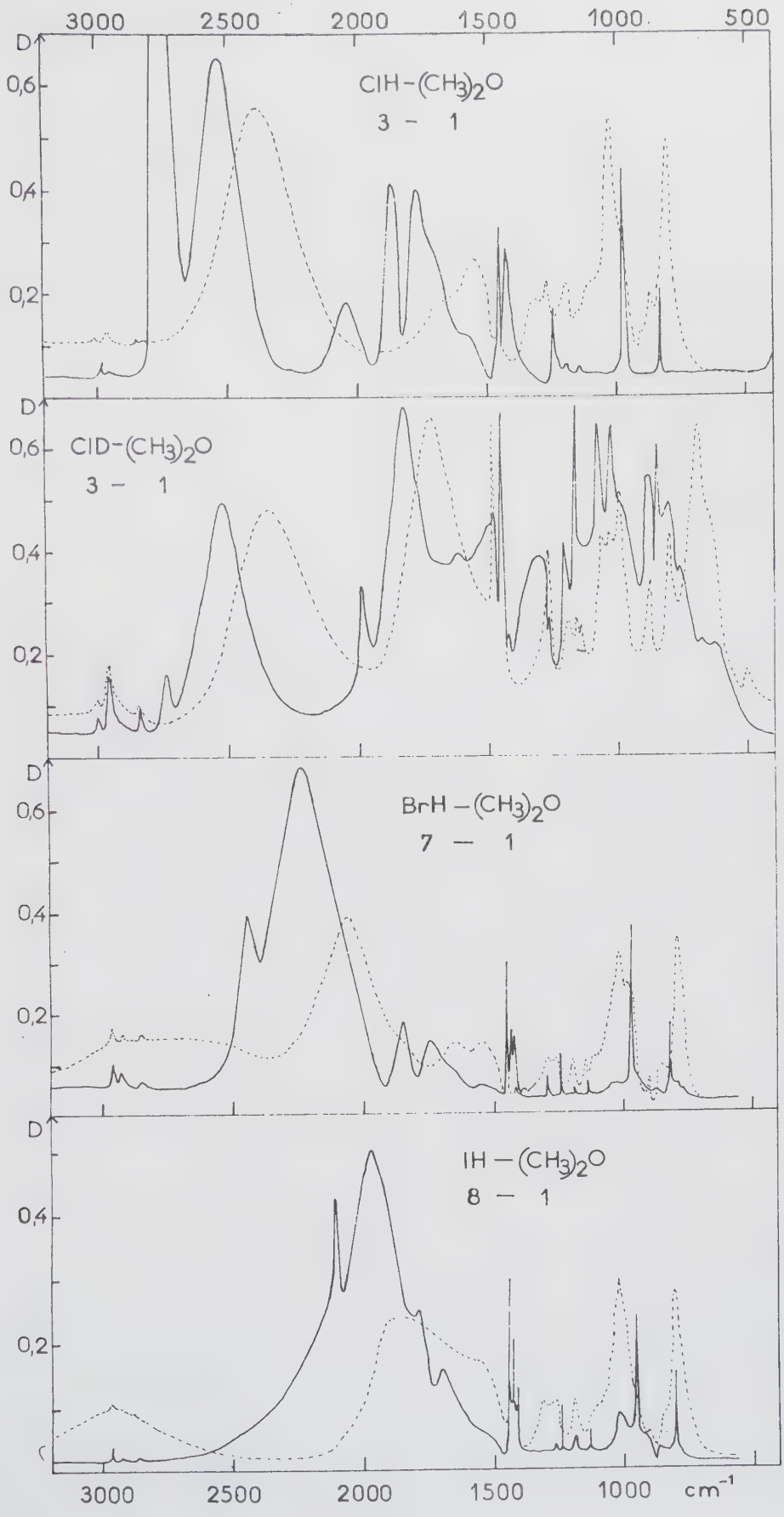


Fig. 24 : Spectres infrarouges de mélanges gazeux d'halogénure d'hydrogène et d'éther diméthylique riches en acide, piégés à 80°K (——) et recuits à 110°K (- - -).

type $(XH)_n \ldots XH \ldots O<$ ou $\begin{matrix}(XH)_n \ldots XH \\ (XH)_n \ldots XH\end{matrix} > O<$. Nous attribuons les bandes) 2530, 2240, 1970 et 1850 cm^{-1} respectivement aux vibrations $\nu(ClH)$, $\nu(BrH)$, $\nu(IH)$ et $\nu(ClD)$ des acides XH liés à l'halogène d'un autre acide de la chaîne.

b) Phase solide stable

Un recuit d'une dizaine de degrés conduit de façon irréversible à des spectres nouveaux.

Signalons tout d'abord qu'avec ClH ou ClD, nous retrouvons alors des profils spectraux identiques à ceux observés en phase liquide à basse température (fig. 19D). Ils doivent donc être attribués de la même façon à la forme protonée $(ClH)_n Cl^- \ldots H^+ - O<$.

L'étude des phases solides stables avec BrH et IH ainsi que celle du composé $(CH_3)_2OH^+ \ldots SbCl_6^-$ confirment cette interprétation. En effet, d'une part on note pour ClH, BrH et IH des absorptions à 2320, 2850 et 2950 cm^{-1} qui ne peuvent correspondre qu'à des vibrations de valence $\nu(OH^+)$ dont la fréquence augmente avec la taille de l'anion (30, 42). L'interaction la plus faible a lieu avec $SbCl_6^-$ puisque la fréquence $\nu(OH^+)$ est alors située vers 3450 cm^{-1} (tableau VII).

D'autre part, on remarque, pour tous ces composés $(XH)_n X^- \ldots H^+ - O<$, la présence d'absorptions assez semblables dans les régions 1500-1700 cm^{-1} et 800-1000 cm^{-1} qui sont déplacées vers 1200-1300 et 600-700 cm^{-1} pour le composé $(ClD)_n Cl^- \ldots D^+ - O<$ et que nous attribuons comme en phase liquide aux vibrations $\delta(OH^+)$ et $\gamma(OH^+)$.

En ce qui concerne la partie anion, si l'identification de $SbCl_6^-$ est facile, en particulier en Raman, il n'est pas possible à partir de la seule vibration $\nu(XH)$ de la chaîne $(XH)_n X^-$ de savoir s'il existe des formes privilégiées correspondant à des valeurs données de n. Un très ancien diagramme de phase de ces systèmes (82) et le travail de Vidale et Taylor semblent indiquer que les formes correspondant à n = 0, 2 et 3 sont les plus probables. Il serait cependant étonnant que la forme XHX^-, correspondant à n = 1, très longuement étudiée dans la littérature (41, 90, 118, 126) et relativement stable, ne soit pas également une des formes privilégiées.

TABLEAU VII - Vibrations caractéristiques des interactions des halogénures d'hydrogène et de l'éther diméthylique en phase liquide et solide selon les conditions de concentration et de température.

ESPECES CHIMIQUES		VIBRATIONS	INFRAROUGE (cm^{-1})			RAMAN (cm^{-1})	
			LIQUIDE		SOLIDE	LIQUIDE	
			298° K	~ 200° K	~ 80° K	298° K	~ 200° K
MOLECULES LIBRES	ClH	ν(ClH)	2806	2787	2712 2758	2818	2781
	ClD	ν(ClD)		2021	1966 2000	2043	
	BrH	ν(BrH)		2487	2411 2449	2499	
	$(CH_3)_2O$	ν_s(COC)	921	920	913 917	920	919
MELANGE RICHE EN ETHER	ClH...O<	ν^c(ClH) ν_s^c(COC)	2340 900	2230 890		2350 896	2250 887
	ClD...O<	ν^c(ClD) ν_s^c(COC)	1740 900	1640 890		1740 900	1640 889
	BrH...O<	ν^c(BrH) ν_s(COC)	*	*		1950	~ 1850 ~ 880
	ClH<O O<	ν^c(ClH) ν_s^c(COC)	2000 900	1930 890		~ 1950 900	1900 890
	ClD<O O<	ν^c(ClD) ν_s^c(COC)	 900	~ 1400 (?) 890			~ 1400 (?) 890
	BrH<O O<	ν_c(BrH) ν_s^c(COC)	* *	* *			~ 1600 ~ 880
	$[>O^+H...O<]\ X^-$ $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$ ou $SbCl_6^-$ (†)	?			MASSIF 1700 à 700 cm^{-1}		
MELANGE RICHE EN ACIDE	$(ClH)_n...Cl^-...{}^+HO<$	ν(ClH)...Cl $\nu(OH^+)...Cl^-$ $\delta(OH^+)...Cl^-$ $\gamma(OH^+)...Cl^-$ ν_s^c(COC)		 2390 1560 800	2530 2320 1550 800 905 et 840	~ 2550 890	~ 2500 903 et 840
	$(ClD)_n...Cl^-...{}^+DO<$	ν(ClD)...Cl $\nu(OD^+)...Cl^-$ $\delta(OD^+)...Cl^-$ $\gamma(OD^+)...Cl^-$ ν_s^c(COC)		 1740 1250 630	1950 1720 1270 690 905 et 850		1750 908 et 867
	$(BrH)_n...Br^-...H^+O<$	ν(BrH)...Br $\nu(OH^+)...Br^-$ $\delta(OH^+)...Br^-$ $\gamma(OH^+)...Br^-$ ν_s^c(COC)	* * * * *	* * * * *	2240 2850 1550 800 900 et 820	2270	2250 903 et 829
	$(IH)_n...I^-...H^+O<$	ν(IH)...I $\nu(OH^+)...I^-$ $\delta(OH^+)...I^-$ $\gamma(OH^+)...I^-$ ν_s^c(COC)	* * * * *	* * * * *	1970 2950 1550 800 900 et 810	* * * * *	* * * * *
	$SbCl_6^-...H^+O<$ (†)	$\nu(OH^+)...SbCl_6^-$ $\delta(OH^+)...SbCl_6^-$ $\gamma(OH^+)...SbCl_6^-$ ν_s^c(COC)	* * * *	* * * *	3450 ~ 1550 820 870	* * * *	* * * *

Les fréquences des molécules libres sont déduites des références 1, 22, 69.

*: Les spectres de ces mélanges n'ont pu être enregistrés par suite de la réaction de scission de l'éther.

†: Les sels d'oxonium avec $SbCl_6^-$ ont été étudiés au laboratoire par G. NOEL. Leurs spectres ont été enregistrés à 298° K.

RESUME

L'analyse des spectres infrarouges et Raman des mélanges liquides et solides d'halogénure d'hydrogène et d'éther diméthylique nous a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs types distincts de complexation selon les domaines de concentration et de température envisagés.

Dans un mélange riche en éther, on passe par refroidissement du complexe XH...O< de stœchiométrie 1:1 au complexe bifide X-H<(-O<, -O<) . Lors de la solidification on observe la formation d'un sel d'oxonium du type [>O-H$^+$-O<] X^-.

Dans un mélange riche en acide, obtenu par piégeage sur une face froide, on observe la formation d'un complexe multimoléculaire $(XH)_n$XH...O< métastable, qui par recuit conduit à l'espèce protonée $(XH)_n X^-$...H$^+$-O< . Cette dernière forme est également observée dans des mélanges liquides binaires riches en ClH à basse température.

CHAPITRE 2

APPLICATION DE LA TECHNIQUE DES MATRICES DE GAZ INERTE A L'ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LE CHLORURE D'HYDROGENE ET L'ETHER DIMETHYLIQUE

L'ensemble des études précédentes a permis de mettre en évidence le grand nombre de types d'associations qui peuvent exister entre ClH et $O(CH_3)_2$, depuis le complexe par liaison hydrogène $ClH...O(CH_3)_2$ jusqu'à la protonation. Entre ces deux étapes extrêmes de l'évolution du système, l'analyse est souvent rendue difficile par le fait que plusieurs types de complexes coexistent et que des modifications de concentration ou de température perturbent très rapidement le profil des spectres.

Dans ce chapitre, nous présenterons une nouvelle méthode expérimentale permettant de suivre progressivement l'évolution du système halogénure d'hydrogène-éther diméthylique dans une matrice de gaz rare.

II.2.1 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Rappelons que pour obtenir une matrice, il s'agit de piéger sur une face refroidie au préalable, un mélange gazeux constitué d'une faible quantité d'espèces actives telles que le chlorure d'hydrogène (A') ou l'éther diméthylique (A'') diluées dans un gaz inerte (M). Le piégeage doit être effectué à une température suffisamment basse pour que la matrice soit "rigide" c'est-à-dire pour que les "molécules actives" ne diffusent pas dans le gaz inerte solidifié (10, 14, 49, 77, 95, 122). Par ce procédé, on isole les molécules A' ou A'' dans un environnement inerte (9, 37, 68, 73).

La méthode peut cependant être facilement étendue à l'étude des interactions moléculaires en modifiant les conditions de concentration ou en jouant sur la non rigidité de la matrice (9, 10, 11, 37, 49).

1) Effet de concentration

Pour des rapports M/A inférieurs à 100, la probabilité de trouver un couple de molécules actives A adjacentes devient importante (14). Nous en avons vu une illustration lors de l'obtention du complexe ClH...$O(CH_3)_2$ en matrice d'argon.

Pour des dilutions encore plus faibles, on augmente maintenant la probabilité de trouver des molécules actives A dans le voisinage immédiat du complexe A-A déjà formé.

2) Effet de recuit

Lorsque l'on piège à 20°K un mélange gazeux composé de molécules actives et d'argon, on obtient une matrice rigide dont le spectre n'évolue pas au cours du temps.

L'expérience montre que si l'on porte ensuite l'échantillon vers 35°K, les molécules actives de petite taille telles que ClH ou CO commencent à migrer dans l'argon de façon à faire évoluer le système vers son équilibre thermodynamique à cette température. Cela se traduit par l'apparition de nouvelles formes d'interaction.

II.2.2 - APPLICATION A L'ETUDE DES INTERACTIONS DE ClH AVEC $O(CH_3)_2$.

RESULTATS

La méthode expérimentale précédente a été principalement appliquée à l'étude des interactions de ClH ou de ClD avec $O(CH_3)_2$ dans une matrice d'argon.

Nous avons fait varier progressivement soit la dilution générale $\frac{M}{A' + A''}$ soit les proportions relatives d'acide et de base $\frac{A'}{A''}$. Dans chaque cas, les spectres ont été d'abord enregistrés après le piégeage à 20°K, puis après un recuit à 35°K d'une vingtaine de minutes suivi d'une trempe de l'échantillon à 20°K.

Les principaux résultats ont été reportés sur les figures 25, 26 et 27. Comme prévu, les profils spectraux dépendent fortement des concentrations initiales et du recuit. D'une manière générale, le recuit d'un dépôt de concentration donnée conduit à un spectre analogue à celui d'un dépôt plus concentré non recuit.

DISCUSSION

1) Complexes par liaison hydrogène de stœchiométrie 1 : 1

Pour un rapport M/A de l'ordre de 100, on obtient principalement les espèces ClH ou ClD et $O(CH_3)_2$ monomères et les complexes $ClH...O(CH_3)_2$ ou $ClD...O(CH_3)_2$ de stœchiométrie 1 : 1 déjà analysés dans la première partie (tableau I). Par contre, dès que la concentration en acide et en éther augmente, on constate qu'il apparaît de nombreuses bandes nouvelles ; on remarque aussi, comme dans le cas des mélanges binaires liquides et solides, que l'évolution du profil spectral est différente suivant que le nombre de molécules d'acide est inférieur ou supérieur à celui des molécules d'éther.

2) Complexes à liaison hydrogène "bifide"

Les spectres des mélanges ClH, $O(CH_3)_2$, argon comportant davantage d'éther que d'acide (fig. 25) présentent de grandes analogies avec ceux obtenus lors de l'étude des mélanges binaires liquides ClH, $O(CH_3)_2$ riches en éther (fig. 19B et 20 B).

L'effet de dilution et la finesse des bandes en matrice permettent cependant d'effectuer une analyse beaucoup plus précise.

Ainsi, sur la figure 25A, on peut suivre, lors du recuit, l'apparition sur le côté basse fréquence de l'absorption $\nu^c(ClH)$ du complexe $ClH...O(CH_3)_2$, d'une nouvelle absorption vers 2000 cm^{-1}. En gardant le même rapport $\frac{A'O(CH_3)_2}{A''\ ClH} \sim 3$, mais en diminuant la quantité d'argon (fig. 25B), cette évolution s'accentue. Si maintenant, dans ce dernier mélange, on triple la quantité d'éther, la bande du complexe 1 : 1 disparaît au profit de celle située vers 1900 cm^{-1} (fig. 25C).

Ces diverses opérations ayant eu pour effet d'augmenter la probabilité pour que des molécules d'éther se trouvent dans le voisinage

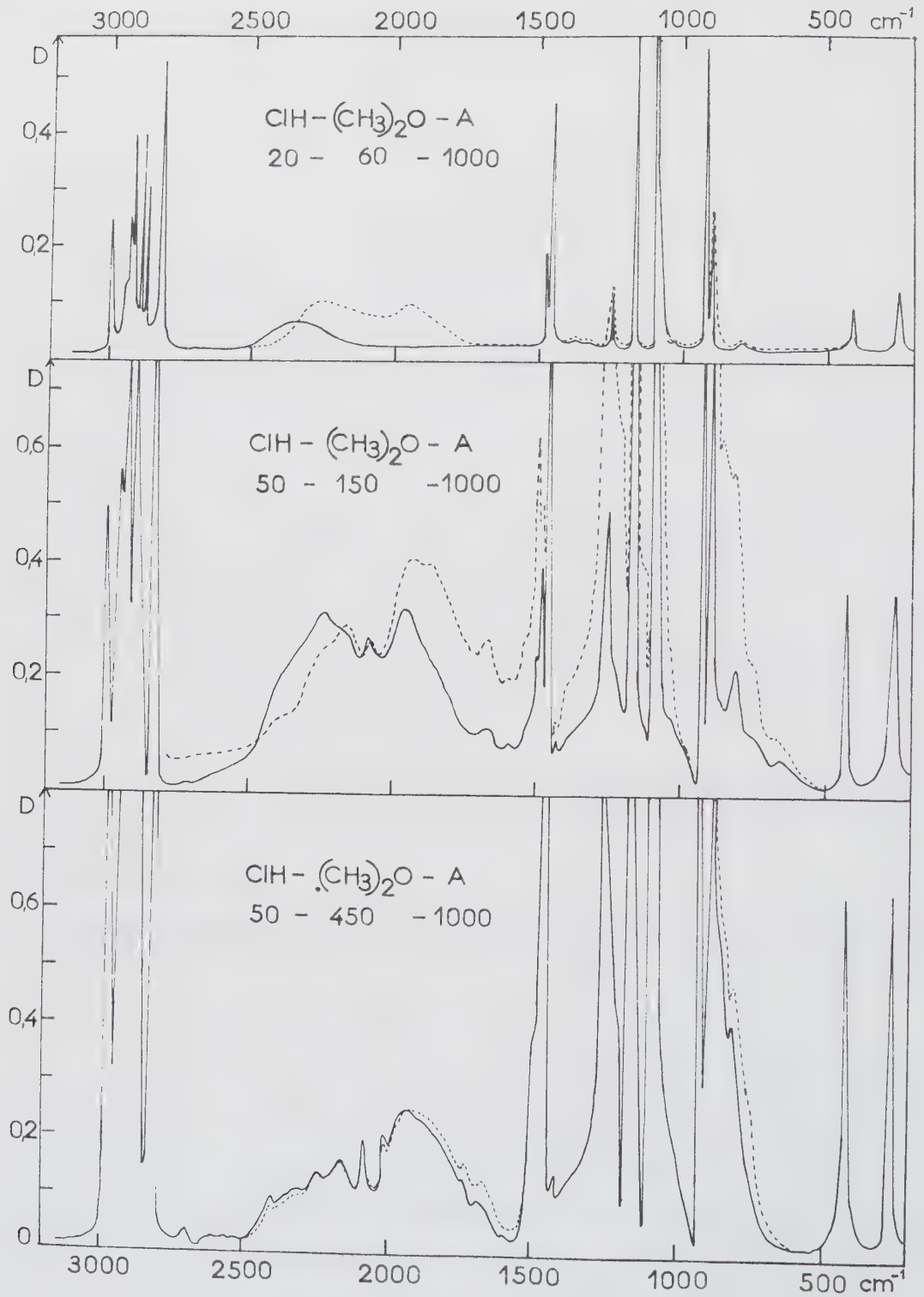


Fig. 25 : Spectres infrarouges de mélanges de chlorure d'hydrogène et d'éther diméthylique riches en éther dans une matrice d'argon ; aprés le piégeage à 20°K (——) ; aprés un recuit à 35°K (- - -).

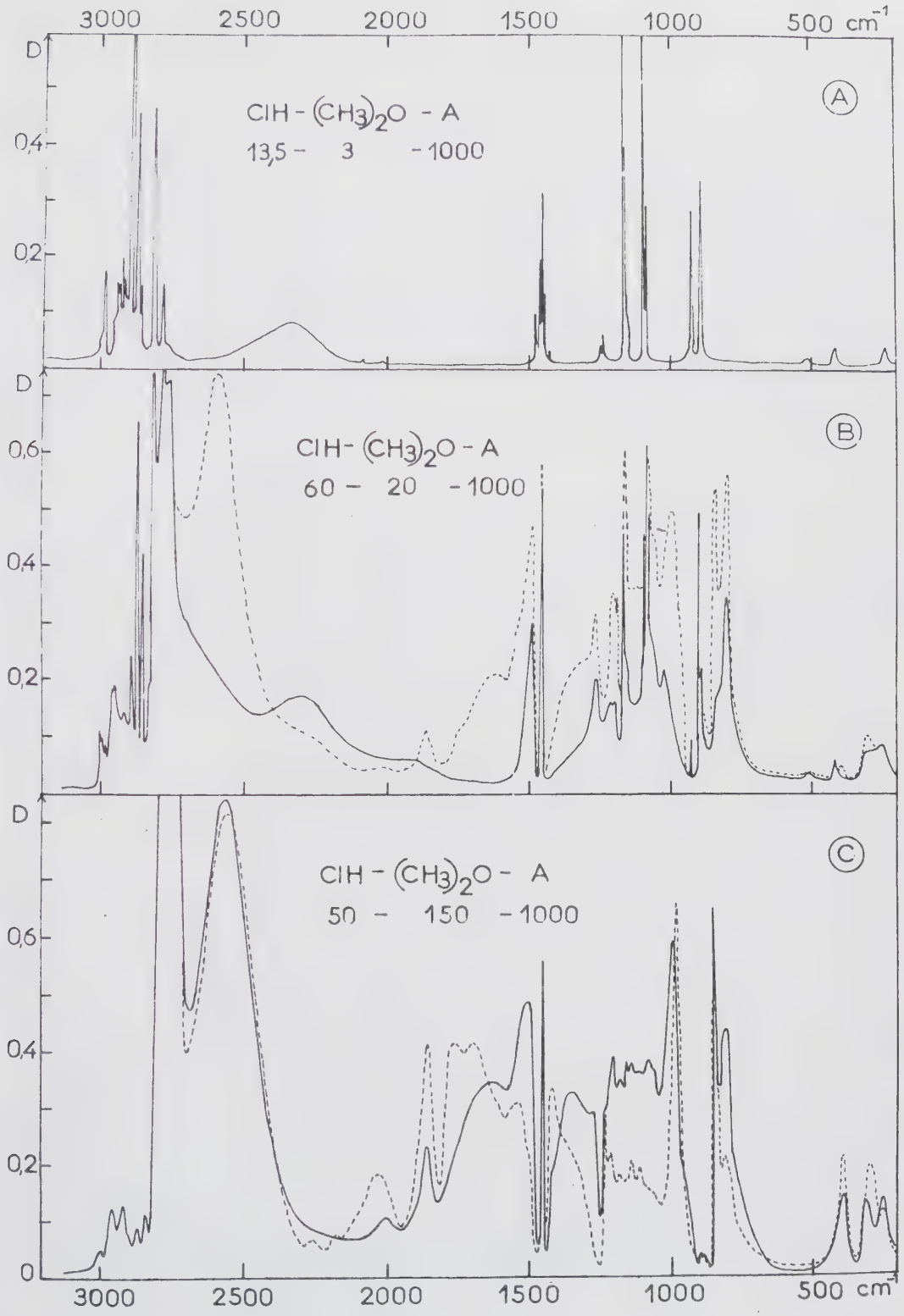


Fig. 26 : Spectres infrarouges de mélanges de chlorure d'hydrogène et d'éther diméthylique riches en acide dans une matrice d'argon ; après le piégeage à 20°K (——) ; aprés un recuit à 35°K (- - -).

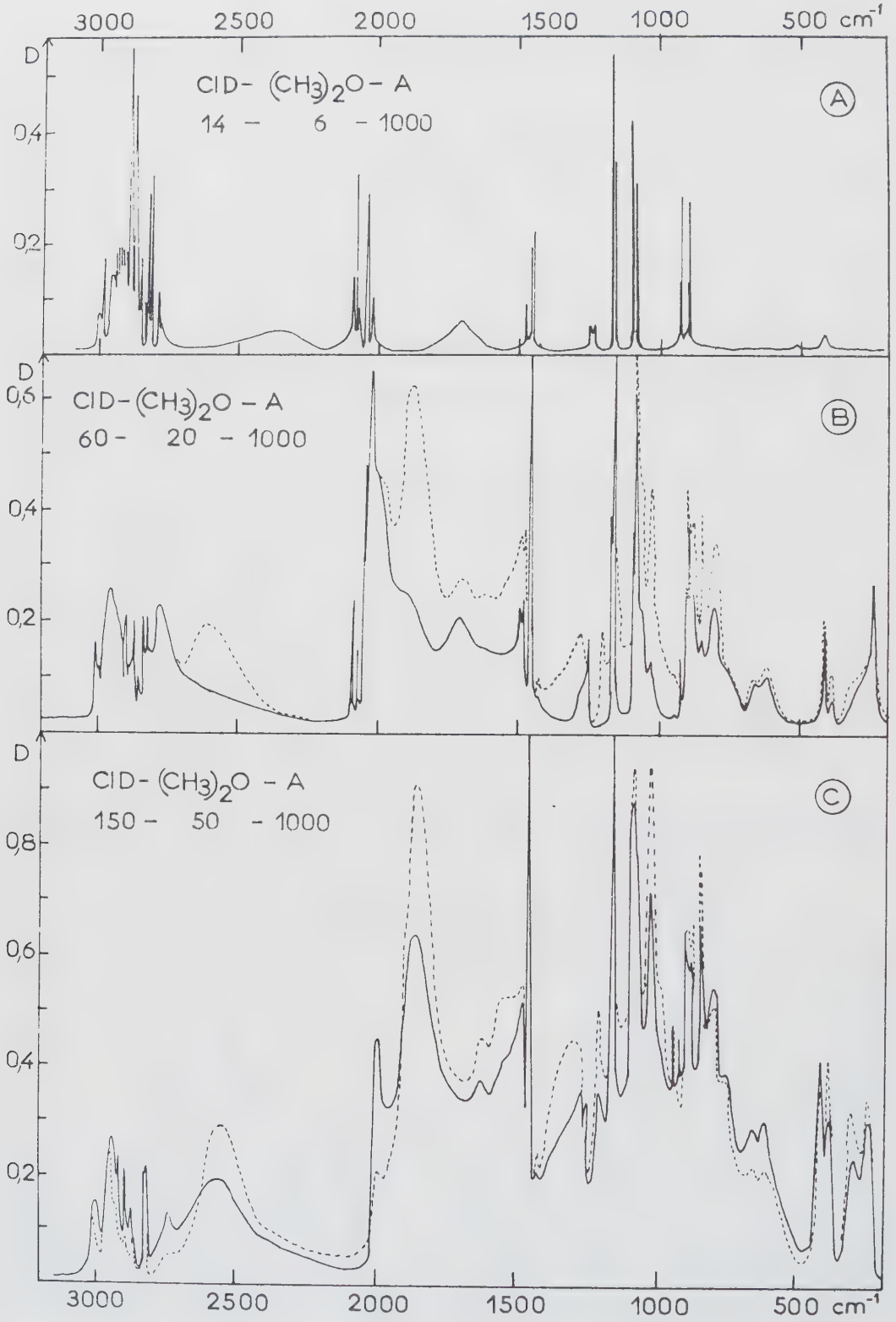


Fig. 27 : Spectres infrarouges de mélanges de chlorure de deutérium et d'éther diméthylique riches en acide, dans une matrice d'argon ; aprés le piégeage à 20°K (——) ; aprés un recuit à 35°K (- - -).

immédiat du complexe 1 : 1, nous pensons que la deuxième bande à 1900 cm^{-1} peut être attribuée sans ambiguité à la vibration ν^c(ClH) des complexes à liaison hydrogène bifide $ClH \begin{matrix} O(CH_3)_2 \\ O(CH_3)_2 \end{matrix}$ déjà soupçonnés en phase liquide.

Deux remarques peuvent être faites sur ces spectres : tout d'abord, on observe, comme en phase liquide, un abaissement progressif des fréquences ν^c(ClH) lorsque le complexe "bifide" devient prédominant.

Cet effet ne peut pas être attribué à l'abaissement de température comme en phase liquide puisque nous enregistrons tous nos spectres à 20°K. Nous pensons qu'il provient ici des interactions entre les complexes et les molécules polaires d'éther ou d'acide situées dans le voisinage . En effet, les fréquences ν^c(ClH) sont d'autant plus basses que la concentration en "espèces actives" est élevée.

D'autre part, on remarque l'apparition d'un fond d'absorption continu de faible intensité entre 700 et 1300 cm^{-1} (fig. 25C) qui a pour effet d'élargir les bandes de l'éther situées dans cette région. On peut penser que cela traduit l'apparition d'une faible quantité de forme protonée $[>O\text{-}H^+ \ldots O<]\, Cl^-$, qui devient ensuite prédominante lorsqu'il n'y a plus d'argon (fig. 23B).

3) Complexes "en chaîne" $(ClH)_n \ldots ClH \ldots O<$

Lorsque la proportion d'acide est supérieure à celle de l'éther, l'évolution spectrale, à partir du complexe 1 : 1 est fort différente de celle que nous venons d'analyser (Fig. 26 et 27). En particulier, il apparaît une bande très intense vers 2600 cm^{-1} avec ClH (fig. 26B) et 1850 cm^{-1} avec ClD(fig. 27B) dont la fréquence est trop élevée pour être attribuée à un vibrateur ClH directement lié à l'éther et trop basse pour être attribuée à de l'acide cristallisé en chaînes (22, 69). Nous attribuons donc ces bandes respectivement aux vibrations ν(ClH) et ν (ClD) des vibrateurs ClH...Cl et ClD...D dans les complexes multimoléculaires en chaîne $(ClH)_n \ldots ClH \ldots O<$ ou $(ClD)_n \ldots ClD \ldots O<$. A ce niveau, il n'est toutefois pas possible d'exclure la forme :

$$(ClH)_n - - ClH - - = O<$$
$$(ClH)_n - - ClH^- - = = O<$$

Quoi qu'il en soit, il est normal que dans de tels complexes, l'acide lié à l'éther soit fortement perturbé par suite du transfert d'acidité

et nous pensons que le vibrateur ClH...O< en bout de chaîne peut être responsable des absorptions situées vers 1800-2000 cm^{-1} avec ClH et 1500 cm^{-1} avec ClD.

Remarquons que par recuit du mélange le plus concentré(fig. 26C et 27C), on obtient un spectre absolument semblable à celui déjà observé lors du piégeage d'un mélange binaire de même composition (fig. 24A et 24B).

Cela signifie que grâce à la technique des matrices nous pouvons décrire toutes les formes d'interaction qui précèdent la protonation :
$(ClH)_n Cl^- \ldots H^+ - O<$ et $(ClD)_n Cl^- \ldots D^+ - O<$.

RESUME

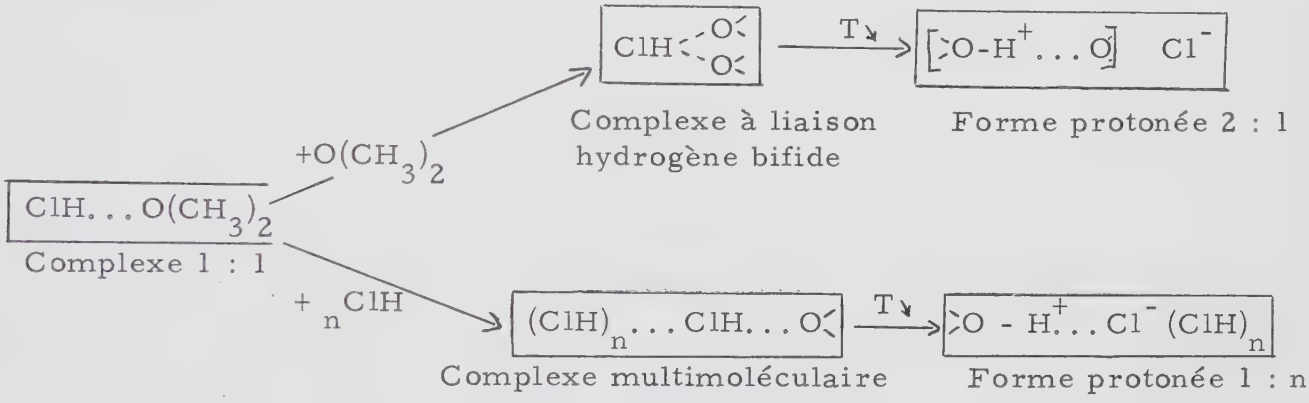
En utilisant les effets conjugués de la dilution et du recuit sur des matrices de ClH et d'éther dans l'argon, il est possible de contrôler l'approche des deux espèces moléculaires ClH et $O(CH_3)_2$ vers un premier complexe $ClH \ldots O(CH_3)_2$, pour provoquer la formation de complexes multimoléculaires à hydrogène bifide ou en chaîne précédant la protonation.

CHAPITRE 3

ANALYSE DES EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA NATURE DES INTERACTIONS D'UN ACIDE XH ET D'UNE BASE Y

II. 3. 1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats obtenus lors de l'étude du système $ClH, O(CH_3)_2$ dans différents états physiques et à diverses températures, peuvent être résumés selon le schéma suivant :



1) Remarquons tout d'abord que la fréquence de la vibration $\nu^c(ClH)$ du complexe 1 : 1 varie énormément selon les conditions d'état physique et selon la nature du milieu environnant : ainsi, sa valeur moyenne est progressivement abaissée de 2500 cm^{-1} à 2200 cm^{-1} environ lorsqu'on passe de la phase gazeuse à diverses solutions diluées, aux matrices de gaz inerte et enfin au mélange binaire, liquide riche en éther à basse température.

2) Dans les mélangesbinaires condensés, à des températures suffisamment basses, le complexe 1 : 1 disparaît au profit de complexes multimoléculaires puis de la protonation.

II. 3. 2 - DISCUSSION

1) Déplacement de la fréquence ν^c(ClH)

Si l'on examine tous les spectres des mélanges dans lesquels l'acide ClH forme une liaison hydrogène avec une molécule d'éther, soit dans un complexe 1 : 1, soit dans un complexe "en chaîne", on constate qu'en aucun cas la vibration ν^c(ClH) n'a pu être clairement détectée à des fréquences inférieures à environ 2000 cm^{-1}.

Ce résultat est assez cohérent avec le modèle de fonction potentiel (79, 110) que nous avons développé pour le système Cl-H... O< .

Il est en effet relativement facile, à partir de l'expression (II, 1), de calculer l'énergie potentielle de ce système en fonction de $r_{(Cl-H)}$ pour différentes valeurs de $R_{(Cl-O)}$. Nous avons représenté sur la figure 28 les résultats de ce calcul pour trois valeurs données de R : 3, 06 ; 3, 00 et 2, 94 Å. On constate que pour des valeurs de R inférieures à 3, 00 Å ou encore pour des valeurs de ν^c(ClH) inférieures à 2200 cm^{-1}, la courbe d' énergie potentielle de la liaison Cl-H comporte un second puits de potentiel près de l'oxygène qui devient plus profond que le premier, situé près du chlore.

Malgré les réserves qui doivent être faites sur la validité de ce modèle de fonction potentiel pour représenter de façon précise les systèmes Cl-H... $O(CH_3)_2$ et $(Cl-H)_n$... ClH... $O(CH_3)_2$, on peut cependant remarquer qu'il existe un assez bon accord entre les prévisions de la figure 28 et les résultats expérimentaux : dans les deux cas la fréquence ν^c(ClH) ne peut pas être inférieure à environ 2000-2200 cm^{-1}. On observe ou on prévoit ensuite le transfert du proton.

2) Analyse de l'évolution des interactions entre les halogénures d'hydrogène et l'éther.

Un autre aspect intéressant de ces problèmes d'interaction acide-base est le rapprochement entre nos observations expérimentales et la systématique générale élaborée par Mulliken (86).

Les systèmes halogénure d'hydrogène -éther constituent en effet une illustration assez complète des différents types de complexes prévus par cet auteur, depuis "l'outer complex" X-H... $O(CH_3)_2$ jusqu'à "l'inner complex" $>O-H^+...(XH)_n\ X^-$ constitué d'une paire d'ions en interaction et

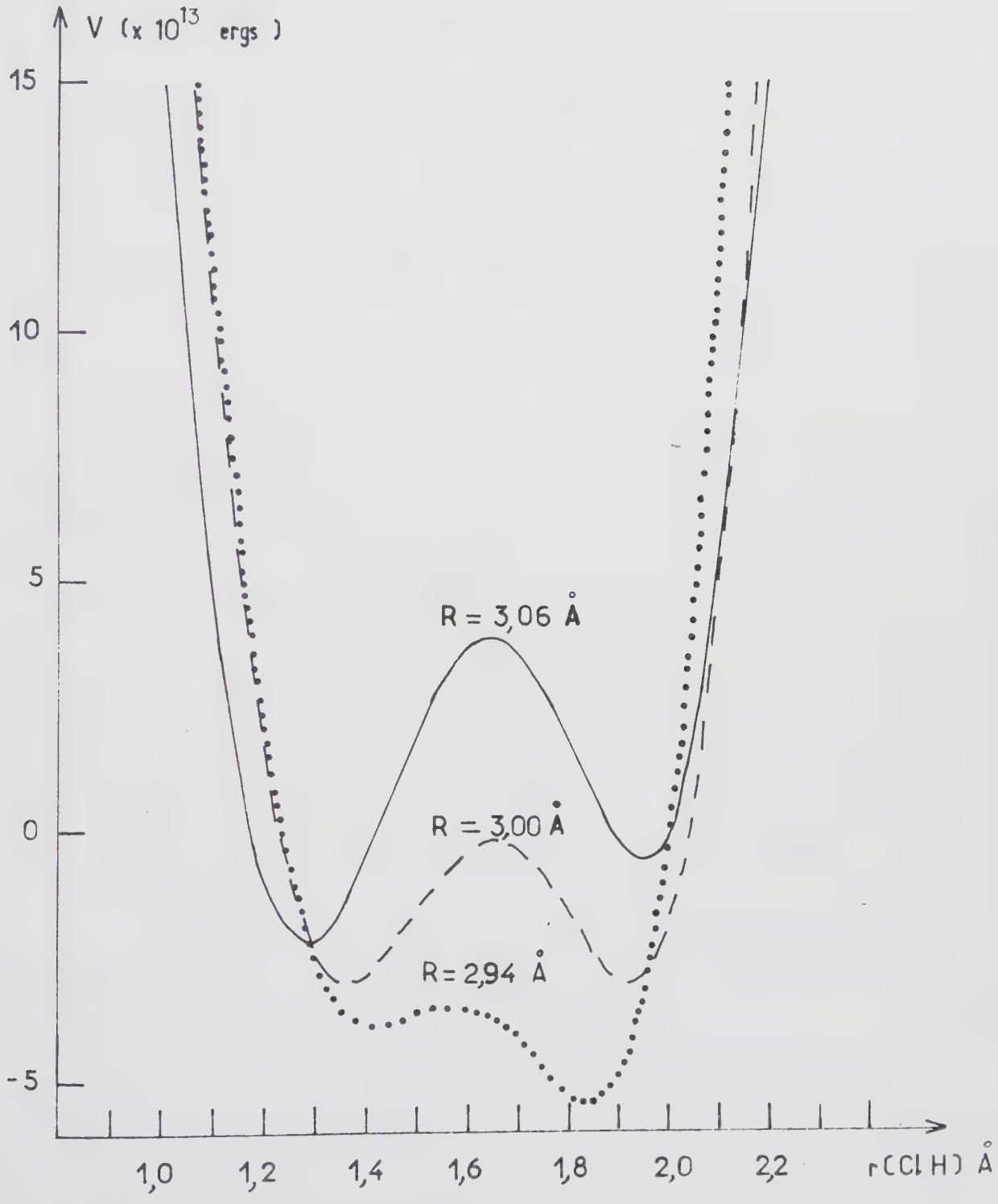


Fig. 28 : Courbes d'énergie potentielle de la liaison Cl-H du complexe Cl-H... $O(CH_3)_2$ pour différentes valeurs de $R_{Cl-O)}$. Pour R = 3, 06 Å, ν^c(ClH) 2456 cm^{-1}. Pour R = 3, 00 Å ν^c(ClH) 2200 cm^{-1}. Pour R = 2, 94 Å ν^c (ClH) 1680 cm^{-1} (cf tableau III).

à la forme $\left[>O\text{-}H^{+}..O<\right]\ X^{-}$ dans laquelle nous avons montré que l'anion et le cation n'interréagissent pratiquement plus. L'avantage d'opérer sur le même couple acide-base nous a permis en outre de mettre clairement en évidence le rôle très important que jouent la nature de l'environnement et la température lors du passage entre ces divers complexes.

Ainsi, à partir du complexe 1 : 1, les complexes multimoléculaires à hydrogène "bifide" ou "en chaînes" ont pu être obtenus, soit pour un même mélange liquide en abaissant la température, soit à la température constante de 20°K en faisant varier la nature de l'environnement dans des matrices de dilution différente.

CONCLUSION

Le but de ce travail était d'obtenir des données spectroscopiques précises sur les différents modes d'interaction par liaison hydrogène avec ou sans transfert de proton, qui peuvent prendre naissance entre un donneur XH et un accepteur de proton Y, selon la nature du milieu environnant et la température.

Le système acide-base choisi a été principalement le chlorure d'hydrogène et l'éther diméthylique. Des mélanges en proportions variables de ces deux composés ont été étudiés à la fois à l'état gazeux, liquide, solide et dans des matrices de gaz inerte à basse température.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude des caractéristiques spectrales de la forme d'interaction la plus simple entre l'acide et la base : le complexe par liaison hydrogène X-H...Y.

Nous avons tout d'abord complété l'analyse vibrationnelle des complexes $ClH...O(CH_3)_2$ et $ClD...O(CH_3)_2$, puis effectué une étude précise du profil de la bande d'absorption $\nu^c(FH)$ du complexe $FH...NCCH_3$ gazeux.

L'application d'un modèle de fonction potentiel nous a permis d'évaluer les distances $R_{(X-Y)}$ et $r_{(X-H)}$ de ces complexes à partir des fréquences expérimentales $\nu^c(ClH)$ et $\nu^c(FH)$.

Nous avons ensuite apporté des éléments nouveaux dans l'interprétation de la forme et de la largeur de l'absorption $\nu^c(XH)$. D'une part, l'étude de l'influence de la température sur le profil $\nu^c(ClH)$ du complexe $ClH...O(CH_3)_2$ gazeux a permis d'effectuer une attribution nouvelle des sous-bandes constituant ce massif, en accord avec un schéma théorique des niveaux d'énergie proposé par Stepanov (117). D'autre

part, la grande largeur de la bande $\nu^c(XH)$ à l'état gazeux a pu être expliquée en partie à l'aide d'un nouveau modèle de fonction potentiel qui tient compte de la distribution des fréquences de vibration-rotation, liée aux effets de la force centrifuge sur la distance $R_{(X-Y)}$.

Lors du passage de l'état gazeux à l'état condensé, des modifications spectrales très importantes de l'absorption $\nu^c(XH)$ du complexe XH...Y ont pu être mises en évidence. Ces modifications illustrent l'existence, en phase condensée, d'un potentiel d'interaction W entre le complexe et son environnement. La valeur moyenne de W est directement associée au déplacement de la fréquence $\nu^c(XH)$ tandis que ses fluctuations qui résultent du désordre du milieu environnant sont responsables de l'élargissement de l'absorption $\nu^c(XH)$.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude des différents types de complexes multimoléculaires et de sels d'oxonium qui peuvent se former entre les halogénures d'hydrogène et l'éther diméthylique.

Pour mener à bien cette étude, nous avons enregistré les spectres infrarouges et Raman des mélanges XH, $O(CH_3)_2$ liquides et solides en abaissant progressivement la température de 298° K à 80° K et en faisant varier les proportions relatives d'acide et de base. Nous avons aussi utilisé une méthode d'analyse nouvelle qui consiste à disperser l'acide et la base dans une matrice d'argon solide. Des effets de dilution et de recuit nous ont permis de provoquer et de bloquer succesivement les diverses étapes de complexation. Enfin, pour guider notre analyse, nous avons enregistré les spectres infrarouges de composés définis du type : $(CH_3)_2O^+$-H...$SbCl_6^-$ et $\left[(CH_3)_2O\text{-}H^+\ldots O(CH_3)_2\right] SbCl_6^-$.

Ces diverses méthodes nous ont permis de montrer que dans des mélanges riches en éther, il se forme successivement le complexe à "hydrogène bifide" $ClH<^{O<}_{O<}$ puis le sel d'oxonium $\left[>O\text{-}H^+\ldots O<\right]\ X^-$ tandis que dans les mélanges riches en acide le complexe multimoléculaire en chaîne $(XH)_n XH\ldots O<$ précède la forme protonée $(XH)_n X^-\ldots H^+ - O<$.

A chacune de ces formes d'interaction correspond un spectre infrarouge et Raman bien caractéristique. Le système $[\rangle O\text{-}\overset{+}{H}\ldots O\langle]\ X^-$ est caractérisé par une absorption infrarouge située entre 700 et 1700 cm^{-1} qui est pratiquement inchangée lorsque l'on remplace Cl^- par Br^-, I^- ou $SbCl_6^-$. La forme protonée $(XH)_n X^- \ldots \overset{+}{H}\text{-}O\langle$ est caractérisée par une absorption $\nu^c(OH^+)$ située respectivement à 2320, 2850, 2950 et 3450 cm^{-1} avec $(ClH)_n Cl^-$, $(BrH)_n Br^-$, $(IH)_n I^-$ et $SbCl_6^-$. En Raman, on peut en outre caractériser clairement la partie anion de ce système, car les halogénures d'hydrogène et $SbCl_6^-$ donnent des raies de diffusion beaucoup plus intenses que le vibrateur $\rangle O^+\text{-}H$.

La plupart des formes d'interaction que nous avons mises en évidence ont déjà été observées pour divers systèmes. L'avantage d'opérer sur le même système XH, Y permet cependant une meilleure compréhension des phénomènes. Nos résultats constituent en particulier une illustration assez complète de la systématique générale des interactions acide-base élaborée par Mulliken (86). Nous avons vu comment les effets de la température et de l'environnement modifient les propriétés de "l'outer complex" $X\text{-}H\ldots O(CH_3)_2$ pour conduire à "l'inner complex" $(XH)_n X^- \ldots \overset{+}{H}O\langle$ dans lequel l'anion et le cation sont liés par une liaison hydrogène de force moyenne ou à la forme $[\rangle O\text{-}\overset{+}{H}\ldots O\langle]\ X^-$ dans laquelle l'anion et le cation ne sont pratiquement plus en interaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

ORIGINE DES COMPOSES

Le chlorure de deutérium a été préparé par réaction du chlorure de benzoyle avec l'eau lourde à environ 50° C sous vide. Des piégeages successifs permettent d'éliminer l'eau et le chlorure de benzoyle en excès ainsi que les traces d'azote et d'oxygène. La seule impureté résiduelle est ClH dont la quantité est inférieure à 10 °/₀ . Cependant, lors des manipulations ultérieures de mélange de ClD avec d'autres gaz, ce pourcentage passe facilement à 20 ou 30 °/₀.

Les fluorures d'hydrogène ou de deutérium ont été obtenus par décomposition thermique de KHF_2 ou KDF_2 (70).

Tous les autres composés utilisés sont des produits du commerce : HCl (99,3 °/₀), HBr (99,5 °/₀), HI (98 °/₀) et $(CH_3)_2O$ (99,5 °/₀) sont des produits MATHESON. A (99,999 °/₀), N_2 (99,998 °/), Kr (99,95 °/₀), Xe (99,95 °/₀) et SF_6 (99,5 °/₀) ont été fournis par la Société l'Air Liquide. Tous les composés liquides sont des produits PROLABO. Certains de ces produits commerciaux ont dû être purifiés et desséchés. Ainsi, HCl et $(CH_3)_2O$ ont été piégés à basse température sur P_2O_5. HBr et HI ont été purifiés par distillation fractionnée, CH_3CN a été distillé sur hydrure de sodium et conservé sur tamis moléculaires de 4 Å, les éthers liquides ont été conservés sur sodium filé. Tous les autres solvants ont été desséchés sur tamis moléculaires de 4 Å .

CUVES UTILISEES

1) Etudes des mélanges gazeux

Nous avons réalisé une cuve (fig. 29) permettant d'étudier des mélanges gazeux à différentes températures. Elle comporte une première enveloppe b dans laquelle circule un fluide thermostaté (fig. 29 A). nous avons utilisé le méthanol entre 25 et - 60° C et une huile au silicone jusqu'à 100° C. La partie centrale de la cuve, représentée en coupe sur la fig. 29 B comporte deux orifices d et e qui sont équipés respectivement d'un robinet Matheson pour le remplissage de la cuve et d'un piège dont le volume est très petit par rapport à celui de la cuve. On enregistre tout d'abord le spectre de la base Y seule, puis on vide la cuve en solidifiant Y dans le piège. On introduit alors l'acide XH dont on fait le spectre. Enfin, on libère Y dans la cuve et on attend avant de faire le spectre que le mélange avec XH soit réalisé.

La circulation du fluide se fait par les orifices f et g, une série de passages h permettant la communication, à travers la partie centrale, entre les enveloppes a et b. A basse température on fait le vide entre les enveloppes b et c grâce à l'orifice de pompage i.

Cette cuve a été utilisée en double passage grâce à un système de miroirs externes adapté aux spectromètres P.E. 521 et CARY modèle 14 RI. Nous avons utilisé soit des faces en CaF_2 pour les mélanges FH, acétonitrile, soit des faces en CsI pour les mélanges ClH, éther.

Dans le lointain infrarouge, le compartiment échantillon du spectromètre interférentiel R.I.I.C. étant sous vide, nous avons utilisé une cuve comportant une seule enveloppe externe pour la circulation d'un fluide froid et montée avec des fenêtres en polyéthylène.

2) Etude des mélanges liquides

Les spectres infrarouges des mélanges liquides $ClH, O(CH_3)_2$ ou $ClH, O(CH_3)_2$, SF_6 ont été enregistrés à l'aide de diverses cuves speciales construites au laboratoire et pouvant supporter une pression de 60 atmosphères. Elles peuvent être montées avec des fenêtres en AgCl et thermos-

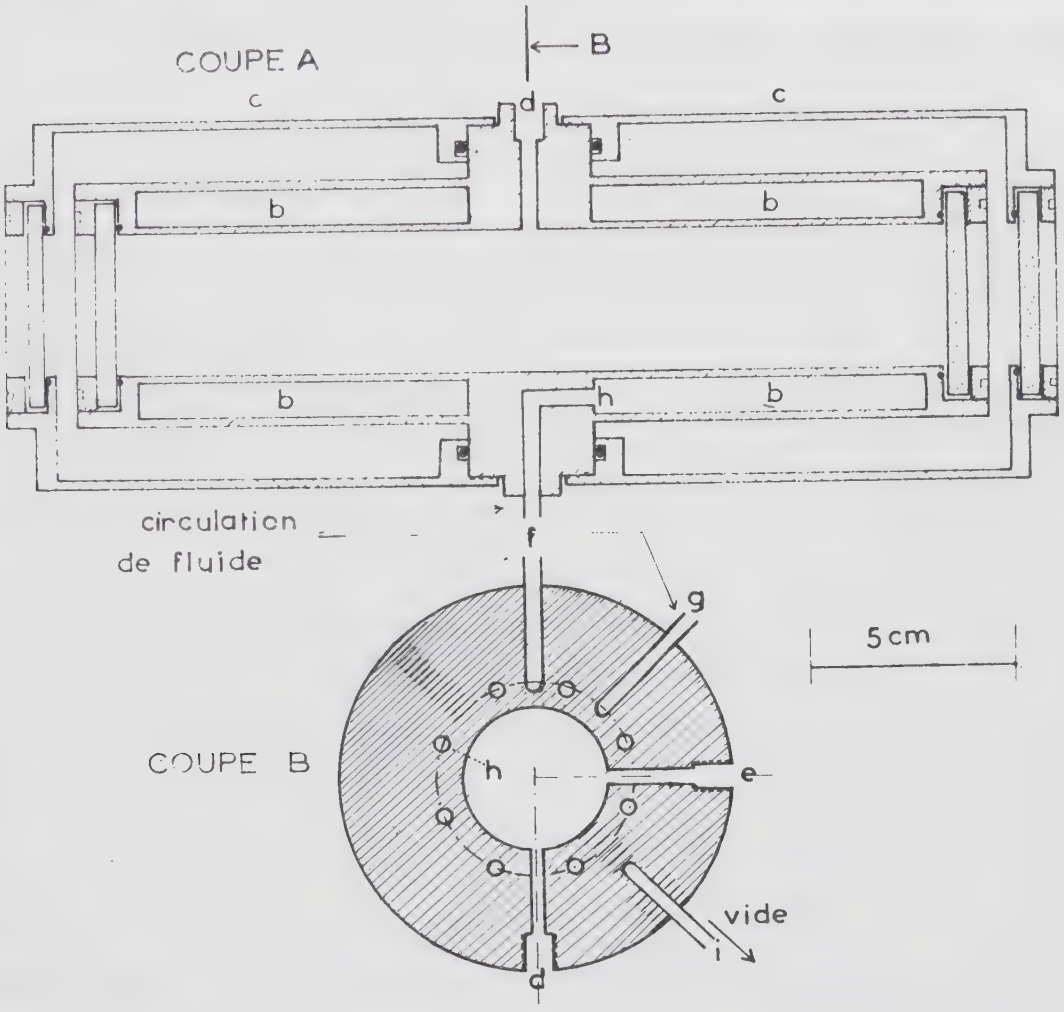


Fig. 29 : Coupes longitudinale (A) et transversale (B) d'une cuve à gaz thermostatable dont le corps est en laiton et l'enveloppe externe (c) en acier inoxydable. L'étanchéité est assurée par des joints toriques en silicone.

tatées entre 25°C et la température de l'azote liquide. De plus, il est possible à température ambiante, de régler l'épaisseur de l'échantillon.

Les spectres Raman de ces mêmes mélanges sont obtenus à partir de tubes de verre cylindriques (Ø int. : 3 mm ; Ø ext. : 6 mm) que l'on scelle après piégeage des constituants. Ces tubes de verre sont introduits dans un porte-échantillon en cuivre adapté au cryostat CODERG de façon à faire varier leur température entre 25 et - 180°C.

3) Etude des mélanges solides

La solidification des mélanges XH, $(CH_3)_2$ O a été obtenue soit par refroidissement du mélange liquide dans les cuves précédentes soit par piégeage du mélange gazeux sur une face froide.

Dans ce dernier cas, nous avons utilisé un polycryostat T.B.T. muni d'un système de variation thermique permettant de porter la fenêtre en iodure de césium de la température ambiante à 17°K. La mesure de la température est assurée par un thermocouple Or, Co/Cu directement inséré dans la fenêtre.

Des manipulations effectuées avec des fenêtres en KBr ou en NaCl conduisent aux mêmes spectres qu'avec CsI, ce qui indique qu'il n'y a pas d'attaque des hydracides sur ces divers matériaux cristallisés et bien polis.

4) Etude des matrices

Ce même cryostat nous a permis de piéger divers solutés tels que ClH, $(CH_3)_2O$, CH_3COOH dans des matrices de gaz inertes solidifiées à très basse température.

L'appareillage nécessaire à ces manipulations a été installé en collaboration avec Monsieur Y. GRENIÉ au Centre de Recherches Paul-Pascal. Monsieur Y. GRENIÉ décrit dans sa thèse (48) les diverses adaptations que nous avons réalisées et les techniques de manipulation utilisées pour obtenir de "vraies" matrices(49).

SPECTROMETRES

1) Infrarouge

Les spectres des gaz et des liquides entre 4000 et 400 cm^{-1} ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN-ELMER modèle 521.

Les spectres des solides et des matrices obtenus par piégeage ont été enregistrés entre 4000 et 200 cm^{-1} sur un spectromètre PERKIN-ELMER modèle 225.

Certains mélanges gazeux ont été aussi étudiés au dessus de 3000 cm^{-1} avec un spectromètre CARY modèle 14 RI et entre 400 et 20 cm^{-1} avec un spectromètre interférentiel RIIC couplé à un ensemble transformateur analogique-numérique et analyseur d'onde FTC 100-7.

2) Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre CODERG PH 1, muni d'un laser "Spectra Physics" hélium/néon (λ = 6328 Å).

BIBLIOGRAPHIE

1 - A. ALLAN, D. C. McKEAN, J. P. PERCHARD et M. L. JOSIEN, Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 1409.

2 - A. ALLERHAND et P. Von R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 371.

3 - A. ALLERHAND et P. Von R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1233.

4 - I. M. AREF'EV et V. I. MALYSHEV, Opt. and Spectry., 1962, 13, 112.

5 - J. ARNOLD et D. J. MILLEN, J. Chem. Soc., 1965, p. 503 et 510.

6 - M. ASSELIN et C. SANDORFY, J. Mol. Struct., 1971, 8, 145.

7 - A. AZMAN, B. BORSTNIK et D. HADZI, J. Mol. Struct., 1971, 8, 315.

8 - R. M. BADGER et S. H. BAUER, J. Chem. Phys., 1937, 5, 369.

9 - A. J. BARNES, H. E. HALLAM et G. F. SCRIMSHAW, Trans Faraday Soc., 1969, 65, 3150, 3159 et 3172.

10 - A. J. BARNES et H. E. HALLAM, Quart. Rev., 1969, 23, 392.

11 - A. J. BARNES et H. E. HALLAM, Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 1920.

12 - M. I. BATUEV, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., 1950, 14, 429.

13 - S. H. BAUER, G. R. FINLAY et A. W. LAUBENGAYER, J. Amer. Chem. Soc. 1965, 67, 339.

14 - E. D. BECKER et G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys., 1956, 25, 224.

15 - L. J. BELLAMY et R. J. PACE, Spectrochim. Acta 1969, 25A, 319.

16 - L. J. BELLAMY et A. J. OWEN, Spectrochim. Acta 1969, 25A, 329.

17 - L. P. BELOZERSKAYA et D. N. SHCHEPKIN, Opt. and Spectry. Molec. Spectrosc. II, suppl. 3, 1966, 146.

18 - J. E. BERTIE et D. J. MILLEN, J. Chem. Soc. 1965, p. 497 et 514.

19 - S. BRATOS, D. HADZI et N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta 1956, 8, 249.

20 - S. BRATOZ et D. HADZI, J. Chem. Phys. 1957, 27, 991.

21 - J. I. BRAUMAN, J. R. EYLER, L. K. BLAIR, M. J. WHITE, M. B. COMISAROW et K. C. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 1971, 93, 6361.

22 - L. C. BRUNEL, Thèse Lyon, 1970.

23 - A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. Lond., 1958, 248A, 169.

24 - A. D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc. Lond., 1960, 255A, 32.

25 - R. L. BURWELL, Chem. Rev., 1954, 54, 615.

26 - M. J. BUTTLER et D. C. McKEAN, Spectrochim. Acta 1965, 21, 465.

27 - C. G. CANNON, Research 1951, 4, 439.

28 - G. L. CARLSON, R. E. WITKOWSKI et W. FATELEY, Nature, 1966, 211, 1289.

29 - R. CLEMENTS, R. L. DEAN, T. R. SINGH et J. L. WOOD, Chem. Comm. 1971, 1125.

30 - D. COOK, Can. J. Chem. 1963, 41, 505, 2575, 2794.

31 - C. A. COULSON, Hydrogen bonding, Ed. Hadzi, Pergamon Press, London 1959, p. 339.

32 - M. COUZI, Thèse Bordeaux, 1970, n° CNRS A. O. 4542.

33 - M. COUZI, J. le CALVE, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, J. Mol. Struct., 1970, 5, 363.

34 - M. COUZI et P. V. HUONG, Compt. Rend. 1970, 270B, 832.

35 - M. COUZI et P. V. HUONG, J. Chim. Phys. 1960, 67, 2001.

36 - B. M. CRAVEN et W. J. TAKEI, Acta Cryst. 1964, 17, 415.

37 - J. B. DAVIES et H. E. HALLAM, Trans. Faraday Soc. 1971, 67, 3176.

38 - G. DELLEPIANE et G. ZERBI. J. Chem. Phys. 1968, 48, 3573.

39 - J. DONOHUE in Structural Chemistry and Molecular Biology, Freeman, San Francisco, 1968, p. 443.

40 - T. R. DYKE, B. J. HOWARD et W. KLEMPERER, J. Chem. Phys., 1972, 56, 2442.

41 - J. C. EVANS et G. Y. S. LO, J. Phys. Chem., 1966, 70, 11.

42 - C. C. FERRISO et D. F. HORNIG, J. Chem. Phys., 1955, 23, 1464.

43 - J. N. FINCH et E. R. LIPPINCOTT, J. Phys. Chem., 1957, 61, 894.

44 - Fondements Théoriques des Recherches sur les Actions Intermoléculaires Ed. C. N. R. S. Bordeaux, 1965.

45 - J. GAULTIER et C. HAUW, Acta Cryst. 1969, 25B, 546.

46 - G. GOVIL, A. D. CLAGUE et H. J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. 1968, 49, 2821.

47 - P. GRANGE et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys. 1963, 1119.

48 - Y. GRENIE, Thèse Bordeaux, 1972, n° CNRS A. O. 5464.

49 - Y. GRENIE et J. C. LASSEGUES, Meth. Phys. d'Anal., 1971, 7, 254.

50 - Y. GRENIE, J. C. CORNUT et J. C. LASSEGUES, J. Chem. Phys. 1971, 55, 5844.

51 - D. HADZI, Pure Appl. Chem. 1965, 11, 435.

52 - A. HALL et J. L. WOOD, Spectrochim. Acta 1967, 23A, 1257.

53 - W. C. HAMILTON et J. A. IBERS, Hydrogen Bonding in Solids, W. A. BENJAMIN, New-York, 1968.

54 - M. HAURIE, Thèse Bordeaux 1966.

55 - M. HAURIE et A. NOVAK, J. Chim. Phys., 1965, 62, 146.

56 - M. HAURIE et A. NOVAK, Compt. Rend. 1967, 264B, 694.

57 - G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York, 1965.

58 - G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand, New-York 1965.

59 - M. HORAK, J. POLAKOVA, M. JAKOUBKOVA, J. MORAVEC et J. PLIVA, Coll. of Czech. Chem. Comm., 1966, 31, 622.

60 - P. V. HUONG, M. COUZI, J. C. LASSEGUES et J. LASCOMBE, Proceed of the XVe Colloq. Intern. Spectr., vol. 3, Madrid 1969.

61 - P. V. HUONG et J. C. LASSEGUES, Spectrochim. Acta, 1970, 26A, 269.

62 - P. V. HUONG et J. C. LASSEGUES, Math. Phys. d'Anal., 1969, 5, 69.

63 - P. V. HUONG et G. TURRELL, J. Mol. Spectry, 1968, 25, 185.

64 - R. ITOH, J. Phys. Soc. Jap. 1967, 22, 698.

65 - R. J. JACOBSEN, J. W. BRASCH et Y. MIKAWA, J. Mol. Struct. (1967-1968), 1, 309.

66 - J. JANZEN et L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. 1969, 50, 3611.

67 - P. H. KASAI et R. MYERS, J. Chem. Phys. 1959, 30, 1096.

68 - L. F. KEYSER et G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 1966, 44, 3225 et 45, 1694.

69 - P. KHATIBI et H. VU, J. Chim. Phys. 1972, 69, 654.

70 - M. KILPATRICK et J. G. JONES, "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", vol. II, J. J. LAGOWSKI ed. Academic Press, New-York, London 1967.

71 - F. KLAGES, H. MEURESCH et W. STEPPICH, Ann. Chem. 1955, 592, 81.

72 - J. C. LASSEGUES, Thèse Bordeaux 1968.

73 - J. C. LASSEGUES, Y. GRENIE et M. T. FOREL, Compt. Rend. 1970, 271B, 421.

74 - J. C. LASSEGUES, Y. GRENIE, J. C. CORNUT et P. V. HUONG, Spectrochim. Acta 1971, 27A, 73.

75 - A. LAUTIE et A. NOVAK, J. Chem. Phys. 1972, 56, 2479.

76 - J. LE CALVE, P. GRANGE et J. LASCOMBE, Compt. Rend. 1965, 261B, 2075.

77 - G. E. LEROI, G. E. EWING et G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. 1964, 40, 2298.

78 - J. L. LEVIEL et Y. MARECHAL, J. Chem. Phys. 1971, 54, 1104.

79 - E. R. LIPPINCOTT et R. SCHROEDER, J. Chem. Phys. 1955, 23, 1099.

80 - R. C. LORD et R. E. MERRIFIELD, J. Chem. Phys. 1953, 21, 166.

81 - J. O. LUNDGREN et I. OLOVSSON, Acta Cryst. 1967, 23, 971.

82 - O. MAAS et D. McINTOSH, J. Amer. Chem. Soc. 1913, 35, 535 et 1912, 34, 1273.

83 - O. MAAS et D. M. MORRISON, J. Amer. Chem. Soc. 1923, 45, 1675.

84 - Y. MARECHAL et A. WITKOWSKI, J. Chem. Phys. 1968, 48, 3697.

85 - R. E. MARSH, Acta Cryst. 1958, 11, 654.

86 - R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. 1963, p. 20.

87 - A. S. N. MURTHY et C. N. R. RAO, J. Mol. Struct. 1970, 6, 253.

88 - I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 513.

89 - K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 6480.

90 - J. W. NIBLER et G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. 1967, 47, 710.

91 - E. OSAWA et Z. I. YOSHIDA, Spectrochim. Acta 1967, 23A, 2029.

92 - M. PERROT, Thèse Bordeaux 1969.

93 - J. P. PERCHARD, M. T. FOREL et M. L. JOSIEN, J. Chem. Phys. 1964, 61, 632.

94 - G. C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN, "The Hydrogen Bond" Freeman, San Francisco, 1960.

95 - G. C. PIMENTEL et S. W. CHARLES, Pure Appl. Chem. 1963, 7, 111.

96 - E. A. PSCHENICHNOV et N. D. SOKOLOV, Opt. and Spectry 1961, 4, 8.

97 - R. RANGANATH, T. E. WHYTE Jr, T. THEOPHANIDES et G. C. TURRELL, Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 807.

98 - D. H. RANK, W. A. GLICKMAN et T. A. WIGGINS, J. Chem. Phys. 1965, 43, 1304.

99 - R. L. REDINGTON et K. C. LIN, J. Chem. Phys. 1971, 54, 4111.

100 - G. N. ROBERTSON, Thèse Oxford 1970.

101 - R. E. RUNDLE et M. PARASOL, J. Chem. Phys. 1952, 20, 1487.

102 - C. SANDORFY, Aspects de la chimie quantique contemporaine, Ed. C. N. R. S., 1970, p. 237.

103 - J. SCHIFFER et D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. 1968, 49, 4150.

104 - S. SEARLES et M. TAMRES in "The Chemistry of the Ether Linkage", ed. S. PATAL, Interscience, London, New-York, Sydney, 1967, p. 243.

105 - R. M. SEEL, Thèse Cambridge 1966.

106 - R. M. SEEL et N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta, 1969, 25A, 1287.

107 - N. SHEPPARD in "Hydrogen Bonding", Ed. Hadzi, Pergamon Press, London 1959, p. 85.

108 - D. N. SHCHEPKIN et L. P. BELOZERSKAYA, Opt. and Spectry. Mol. Spectrosc. II Suppl. 3, 1966, 101.

109 - J. SHIDEI, Mon. Coll. Sci. Univ. Kyoto, 1952, 9A, 97.

110 - R. SCHROEDER, E. R. LIPPINCOTT, J. Phys. Chem. 1957, 61, 921.

111 - H. F. SHURVELL et K. B. HARVEY, Can Spectry, 1969, 3, 23.

112 - T. R. SINGH et J. L. WOOD, J. Chem. Phys., 1968, 48, 4567 et 1969, 50, 3572.

113 - R. C. SMART et N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc. Lond. 1971, A320, 417.

114 - N. D. SOKOLOV et V. CHULANOVSKII, Vodorodnaga Svgaz, Akad. Nauk. SSSR, 1964.

115 - N. D. SOKOLOV, Ann. Chim., 1965, 10, 497.

116 - R. L. SOMORJAI et D. F. HORNIG, J. Chem. Phys., 1962, 36, 1980.

117 - B. I. STEPANOV, Nature, Lond. 1946, 157, 808.

118 - G. C. STIRLING, C. J. LUDMAN et T. C. WADDINGTON, J. Chem. Phys. 1970, 52, 2730.

119 - R. K. THOMAS et H. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. Lond. 1970, 316A, 303.

120 - R. K. THOMAS, Proc. Roy. Soc. Lond. 1971, 322A, 137.

121 - R. K. THOMAS, Proc. Roy. Soc. Lond. 1971, 325A, 133.

122 - M. VANTHIEL, E. D. BECKER et G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys., 1957, 27, 9

123 - G. L. VIDALE et R. C. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 294.

124 - J. DE VILLEPIN et A. NOVAK, Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 1259.

125 - S. N. VINOGRADOV et R. H. LINNELL "Hydrogen Bonding", Van Nostrand, Reinhold New-York, 1971.

126 - T. C. WADDINGTON, J. Chem. Soc., 1958, 1708.

127 - K. B. WHETSEL et R. E. KAGARISE, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 315 et 329.

Vu et approuvé

Bordeaux, le 1972

Le Président
de l'Université de Bordeaux I,